### POWERED BY Dialog

Silver halide colour photographic material - comprises at least one red-, green and glue-sensitive silver halide emulsion layer and at least hydroxylamine cpd. as non-photosensitive layer, giving improved colour mixing properties, etc.

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD

### **Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 9068784	Α	19970311	JP 95245199	A	19950831	199720	В

Priority Applications (Number Kind Date): JP 95245199 A ( 19950831)

### **Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 9068784	A		93	G03C-007/392	

#### Abstract:

JP 9068784 A

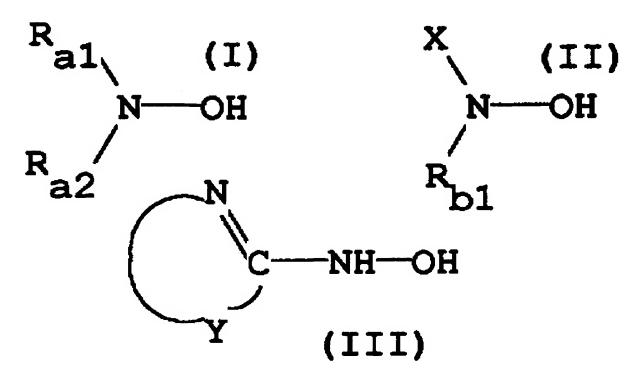
A silver halide (AgX) colour photographic material, contg. at least one red-sensitive, one green-sensitive and one blue-sensitive AgX emulsion layer and at least a non-photosensitive layer on single side of a support, contains: (i) a cpd. of formula (I), (II) or (III); and (ii) a cpd. scavenging an oxidant of a developing agent or its precursor.

In the formulae, Ra1 = alkyl, alkenyl, aryl, acyl, alkylsulphonyl, arylsulphonyl, alkylsulphinyl, arylsulphinyl, carbamoyl, sulphamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl; Ra2 = H as Ra1; when Ra1 is alkyl, alkenyl or aryl, Ra2 is acyl, alkylsulphonyl, arylsulphonyl, carbamoyl, sulphamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl or Ra1 and Ra2 may combine to form a 5-7 membered ring except for S-triazine ring; X = heterocyclic except for S-triazine ring; Rb1 = alkyl, alkenyl or aryl; X and Rb1 may combine to form a 5-7 membered ring except for a S-triazine ring; Y = non-metallic atom gp. forming a 5-membered ring with -N=C or non-metallic atom. gp. forming 6-membered ring with -N=C and the terminal of Y linking with C atom in -N=C-= is -N(Rc1)-, -C(Rc2)-, -C(Rc4)=, -O- or -S- which is linked with the atom in -N=C- at each light hand but the ring does not include S-triazine ring; and Rc1-Rc4 = H or substit..

ADVANTAGE - The photographic material has improved colour-mixing resistance and a colour stainpreventing ability.

Dwg.0/0

Page 2 of 2 **Dialog Results** 



Derwent World Patents Index © 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved. Dialog® File Number 351 Accession Number 11245161

#### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平9-68784

(43)公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int.Cl. 6		識別記号	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
G03C	7/392			G 0 3 C 7/392		7/392		Α	
	1/00	GAP				1/00		GAPE	
	7/00	5 1 0				7/00		5 1 0	
		5 2 0						520	
		530						530	
			審查請求	未請求	請求以	質の数 2	FD	(全 93 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特願平7-245199	***************************************	(71)	出願人	000005	201		
,						富士写	真フイ	ルム株式会社	
(22)出顧日		平成7年(1995)8	神奈川県南足柄市中沼210番地					地	
			(72)発明者 御林 慶司						
						神奈川	県南足	柄市中沼210番	地 富士写真
						フイル	ム株式	会社内	
				(72)	発明者	石井	善雄		
						神奈川	県南足	柄市中沼210番	地 富士写真
						フイル	ム株式	会社内	
				(74)	代理人	弁理士	萩野	平 (外3:	名)

### (54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

#### (57)【要約】

【課題】 本発明によれば、混色防止能が改良され、且 つ色汚染防止能が改良されたハロゲン化銀カラー写真感 光材料が提供できる。

【解決手段】 少なくとも1層に、特定のヒドロキシルアミン系化合物もしくはヒドロキサム酸系化合物及び現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方の側に、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層を引きない。 化銀乳剤層および非感光性層のそれぞれ少なくとも1層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層に一般式(A-I)、一般式(A-II)ま たは一般式 (A-III)から選ばれる化合物、及び現像主 薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体 を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感 光材料。

#### 【化1】

一般式 (A-I) において、Raiはアルキル基、アルケ ニル基、アリール基、アシル基、アルキル又はアリール スルホニル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、 カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボ ニル基またはアリールオキシカルボニル基を表わし、R aoは水素原子またはRaiで示した基を表わす。ただし、 Ratがアルキル基、アルケニル基またはアリール基の 時、Racはアシル基、アルキル又はアリールスルホニル 基、アルキル又はアリールスルフィニル基、カルバモイ ル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基また はアリールオキシカルボニル基である。RatとRacが互 いに結合して、5~7員環を形成しても良い、但し、S ートリアジン環を形成することはない。一般式 (A-I I) において、XはS-トリアジン環を除くヘテロ環基 を表わし、Rnはアルキル基、アルケニル基またはアリ ール基を表わす。XとRhiが互いに結合して、5~7員 環を形成しても良い、但し、S-トリアジン環を形成す ることはない。一般式 (A-III)において、Yは-N= C-とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群 を表わす。Yはさらに-N=C-基とともに6員環を形 成するのに必要な非金属原子群を表わし、かつ-N=C ー基の炭素原子と結合するYの末端が-N(R<sub>c1</sub>)-、-C (R<sub>c2</sub>)(R<sub>c3</sub>)-、-C(R<sub>c4</sub>)=、-O-、-S-の中から選択 された基(各基の左側で-N=C-の炭素原子と結合す る) を表わす。但し、S-トリアジン環を形成すること はない。R<sub>c1</sub>~R<sub>c4</sub>は各々水素原子または置換基を表わ す。

【請求項2】 該乳剤層を有する側と支持体を挟んで反対側に、磁性体粒子を含む磁気記録層を有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー 写真感光材料に関する。特に、現像主薬酸化体をスカベ ンジし得る化合物もしくはその前駆体の現像主薬酸化体 との反応活性を高め、混色防止能が向上し、また、色汚 染防止能が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料 に関するものである。 [0002]

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料、特に、撮影用カラー感材においては、感光材料の製造後から撮影、現像までの間に様々の環境に長期間置かれるため、この経時期間中に写真性能の変動がなく、現像仕上り品質が一定で、安定した感光材料であることが要望されている。これを改良するものとして、特定のヒドロキシルアミン系化合物を写真感光層に使用することが知られている。例えば、米国特許第4,339,515号および同第4,330,606号に記載がある。しかしながら、これら特許はいずれもカプラーと現像主薬酸化体のカップリング反応によって生成した色画像の保存性を改良するが、混色防止能及び色汚染防止能がいまだ不十分であった。

【0003】また、特開昭59-162546号公報には潜像の保存性が特定のヒドロキシルアミン系化合物と活性ビニル基を有する化合物との併用により改良されることが、同59-97134号公報には、平板状ハロゲン化銀粒子からなる乳剤と併用することにより、カブリが低下することがそれぞれ開示されている。しかし、やはり混色防止能及び色汚染防止能がいまだ不十分であった

【0004】一方、現像主薬酸化体をスカベンジし得る 化合物もしくはその前駆体が、例えば、特開平5-22 49号公報に記載され、これら化合物に係る特許出願は 数多くなされている。また、これらの化合物は混色防止 剤あるいはステイン防止剤と呼称され、異なる感色性層 間の好ましくない混色や色汚染を防止するための1つの 手段として各種感光材料に実用化されている。しかしな がら、混色や色汚染防止能が充分でないために混色や色 汚染が生じたり、あるいはこれら化合物の使用量を増大 しなければその目的を達成できないなどによって、画質 はいまなお改良しなければならないのが現状である。さ らにこれら化合物の使用は、化合物によっては、混色や 色汚染防止能を発現したのち着色物を生成したり、感材 製造中あるいは感材の保存中に性能が劣化したり、ハロ ゲン化銀乳剤をカブラせるなどの問題を有していて、そ の使用に大きな制限を受けているのが実状である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の現像主薬酸化体との反応活性を高め、混色防止能および色汚染防止能を向上し、色再現性が優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目的とする。 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、上記現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の現像主薬酸化体との反応活性を高め、混色および色汚染防止能を向上し、画質を改良するには、感光材料を構成する支持体上の少なくとも1層に特定のヒドロキシルアミン系化合物を使用し、かつ、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体を使用したハロゲン化銀カラー写真感光材料によっ

て達成できることを見い出し、本発明の完成に至った。即ち、本発明は、

(1) 支持体の一方の側に、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層は水び非感光性層のそれぞれ少なくとも1層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層に一般式(A-II)または一般式(A-III)から選ばれる化合物、及び現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0007】 【化2】

【0008】一般式 (A-I) において、Raiはアルキ ル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、アルキル 又はアリールスルホニル基、アルキル又はアリールスル フィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アル コキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基 を表わし、Razは水素原子またはRalで示した基を表わ す。ただし、Raiがアルキル基、アルケニル基またはア リール基の時、Racはアシル基、アルキル又はアリール スルホニル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、 カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボ ニル基またはアリールオキシカルボニル基である。Rat とRagが互いに結合して、5~7員環を形成しても良 い、但し、S-トリアジン環を形成することはない。一 般式(A-II)において、XはS-トリアジン環を除く ヘテロ環基を表わし、R<sub>b1</sub>はアルキル基、アルケニル基 またはアリール基を表わす。 XとR<sub>b1</sub>が互いに結合し て、5~7員環を形成しても良い、但し、S-トリアジ ン環を形成することはない。一般式 (A-III)におい て、Yは-N=C-とともに5員環を形成するのに必要 な非金属原子群を表わす。Yはさらに-N=C-基とと もに6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わ し、かつ-N=C-基の炭素原子と結合するYの末端が  $-N(R_{c1}) - C(R_{c2})(R_{c3}) - C(R_{c4}) = -O - -S -$ の中から選択された基(各基の左側で-N=C-の炭素 原子と結合する)を表わす。但し、S-トリアジン環を 形成することはない。R<sub>c1</sub>~R<sub>c4</sub>は各々水素原子または 置換基を表わす。

【0009】(2) 該乳剤層を有する側と支持体を挟んで反対側に、磁性体粒子を含む磁気記録層を有することを特徴とする上記(1) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0010】上記(1)の態様においては、支持体上の一方の側に赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性 化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性 層をそれぞれ少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー 写真感光材料の少なくとも1層に一般式(A-I)~

(A-III)から選ばれる化合物および現像主薬酸化体をスガベンジし得る化合物もしくはその前駆体を含有するカラー感材である。この様な特定の一般式 (A-I)~(A-III)で表される化合物を、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体と組み合せて使用することにより、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の発色現像液中での反応活性を高めることができ、これによって混色や色汚染防止能が向上し、画質を改良するというものである。

【0011】好ましい態様(2)は、上記乳剤層とは支持体を挟んで反対側に、磁性体粒子を含む磁気記録層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料である。これにより、感光材料に磁気記録層を付与することで連続処理の発色現像液中での前記現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の反応活性の低下を防止でき、より高い反応活性を保持でき、本発明の目的を達成する。

#### [0012]

【発明の実施の形態】以下、本発明について順次詳しく説明する。一般式  $(A-I)\sim (A-III)$ で表わされる化合物をさらに詳細に説明する。本発明にいうアルキル基とは、直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。一般式 (A-I) において、 $R_{a1}$  はアルキル基(好ましくは炭素数  $1\sim 3$  6 のアルキル基で例えばメチル、エチル、i-プロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、シクロヘキシル、t-オクチ

ル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル)、ア ルケニル基(好ましくは炭素数2~36のアルケニル基 で例えば、アリル、2-プテニル、イソプロペニル、オ レイル、ビニル)、アリール基(好ましくは炭素数6~ 40のアリール基で例えばフェニル、ナフチル)、アシ ル基(好ましくは炭素数2~36のアシル基で例えばア セチル、ベンゾイル、ピバロイル、αー(2, 4-ジー tert-アミルフェノキシ) ブチリル、(3-シクロヘキ センー1ーイル) ーカルボニル、ミリストイル、ステア ロイル、ナフトイル、mーペンタデシルベンゾイル、 (5-ノルボルネン-2-イル) カルボニル、イソニコ チノイル)、アルキル又はアリールスルホニル基(好ま しくは炭素数1~36のアルキル又はアリールスルホニ ル基で例えばメタンスルホニル、オクタンスルホニル、 ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキル 又はアリールスルフィニル基 (好ましくは炭素数1~4 0のアルキル又はアリールスルフィニル基で例えばメタ ンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、カルバモイ ル基(N-置換カルバモイル基をも含み、好ましくは炭 素数1~40のカルバモイル基で例えばN-エチルカル バモイル、N-フェニルカルバモイル、N, N-ジメチ ルカルバモイル、NープチルーNーフェニルカルバモイ ル)、スルファモイル基(N-置換スルファモイル基を も含み、好ましくは炭素数1~40のスルファモイル基 で例えばNーメチルスルファモイル、N、Nージエチル スルファモイル、N-フェニルスルファモイル、N-シ クロヘキシルーN-フェニルスルファモイル、N-エチ ルーNードデシルスルファモイル)、アルコキシカルボ ニル基(好ましくは炭素数2~36のアルコキシカルボ ニル基で例えばメトキシカルボニル、シクロヘキシルオ キシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、イソアミ ルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル) またはアリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7~40のアリールオキシカルボニル基で、例えばフェ ノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル)を表わす。

R<sub>a2</sub>は水素原子または上記R<sub>a1</sub>で示した基を表わす。 【0013】一般式(A-II)において、Xのヘテロ環基は環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子またはリン原子の少なくとも一つ有する5~7員環状のS-トリアジン環(1,3,5-トリアジン環)を除くヘテロ環を形成する基であり、ヘテロ環の結合位置(1価基の位置)は好ましくは炭素原子であり、例えば1,2,4-トリアジンー3ーイル、ピリジンー2ーイル、ピラジニル、ピリミジニル、プリニル、キノリル、イミダゾリル、1,2,4-トリアゾールー3ーイル、ベンズイミダゾールー2ーイル、チエニル、フリル、イミダゾリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフリル、モルホリニル、フォスフィノリンー2ーイルを表わす。R<sub>b1</sub>は上記一般式(A-I)のR<sub>a1</sub>におけるアルキル基、アルケニル基またはアリール基と同じ意味を表わす。

【0014】 一般式 (A-III) において、Yは-N=C -とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群 (例えば形成される環基がイミダゾリル、ベンズイミダ ソリル、1、3-チアゾール-2-イル、2-イミダゾ リン-2-イル、プリニル、3H-インドール-2-イ ル)を表わす。Yはさらに-N=C-基とともに6員環 を形成するのに必要な非金属原子群であって、かつーN = C - 基の炭素原子と結合する Y の末端が-N(R<sub>C1</sub>)-、-C (R<sub>C2</sub>) (R<sub>C3</sub>)-、-C(R<sub>C4</sub>)=、-O-、-S-の中から選択 された基(各基の左側で-N=C-の炭素原子と結合す る) を表わす。但し、S-トリアジン(1,3,5-ト リアジン) 環を形成することはない。R<sub>c1</sub>~R<sub>c4</sub>は同一 でも異なっても良く、水素原子または置換基(例えばア ルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、 アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、 アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ハロゲン原子) を表わす。ここで、アルキル基、アルケニル基、アリー ル基は一般式 (A-1) のRalにおけるアルキル基、ア ルケニル基またはアリール基と同じ意味を表わし、アル コキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基のアルキ ル基、及びアリールオキシ基、アリールチオ基、アリー ルアミノ基のアリール基も、一般式(A-1)のRaiに おいて説明したものと同じ意味を表す。ハロゲン原子 は、例えば塩素、臭素、フッ素原子を表す。Yによって 形成される6員環基としては例えばキノリル、イソキノ リル、フタラジニル、キノキサリニル、6H-1,2, 5-チアジアジン-6-イルが挙げられる。

【0015】一般式(A-I)または(A-II)におい てRa1とRa2、XとRb1が互いに結合して5~7員環を 形成しても良く、例えばスクシンイミド環、フタルイミ ド環、トリアゾール環、ウラゾール環、ヒダントイン 環、2-オキソー4-オキサゾリジノン環が挙げられ る。但し、S-トリアジン環を除く。一般式(A-I) ~ (A-III)で表わされる化合物の各基はさらに置換基 で置換されていてもよい。これらの置換基としては例え ばアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環 基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルア ミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリー ルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スル ホ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニト ロ基、スルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル 基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ヒ ドロキシアミノ基などが挙げられる。

【0016】一般式(A-I)において、 $R_{a2}$ が水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基であり、かつ $R_{a1}$ がアシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基であるものが好ましく、さ

らに好ましくは、 $R_{a2}$ がアルキル基、アルケニル基であり、かつ $R_{a1}$ がアシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基である化合物である。 $R_{a2}$ がアルキル基で、かつ $R_{a1}$ がアシル基であるものが最も好ましい。

【0017】一般式(A-II)において、 $R_{b1}$ はアルキル基、アルケニル基のものが好ましく、アルキル基のものはさらに好ましい。一方、一般式(A-II)は下記一般式(A-II-1)で表わされるものが好ましい。

【0018】 【化3】

一般式(A-II-1)

【0019】一般式 (A-II-1) において、 $R_{b1}$ は一般式 (A-II) の $R_{b1}$ を表わし、 $X_1$  は-C=N-とともに5~6 員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。一般式 (A-II-1) で表わされる化合物のうち、 $X_1$  が5~6 員へテロ芳香環を形成する場合がより

好ましい。但し、Sートリアジン環を形成することはない。

【0020】一般式(A-III)で表わされる化合物のうち、Yが5員環を形成するのに必要な非金属原子群である場合が好ましく、-N=C-基の炭素原子と結合するYの末端原子が窒素原子である場合さらに好ましい。但し、S-トリアジン環を形成することはない。Yがイミダソリン環を形成する場合が最も好ましい。このイミダソリン環はベンゼン環で縮環されていてもよい。

【0021】一般式  $(A-I) \sim (A-III)$ で表わされる化合物のうち、化合物の炭素数の総和が15以下のものは添加層以外の層にも作用させる点で好ましく、逆に化合物の炭素数の総和が16以上のものは添加層にのみ作用させる目的で好ましい。一般式  $(A-I) \sim (A-III)$ で表わされる化合物のうち、一般式 (A-I)、

(A-II) で表わされるものが好ましく、より好ましくは一般式 (A-I) で表わされるものである。以下に本発明の一般式 (A-I) ~ (A-III) で表わされる化合物の具体例を挙げるが、これによって本発明が制限されることはない。

[0022]

【化4】

A-14

A-15

A-16 A-17

$$C_{6}H_{13}$$
 $N-C$ 
 $C_{6}H_{13}$ 
 $C_{6}H_{13}$ 
 $C_{6}H_{13}$ 
 $C_{6}H_{13}$ 
 $C_{6}H_{13}$ 
 $C_{6}H_{13}$ 

A-18

[0024] [化6]

A-19

$$(t)C_5H_{11} \longrightarrow O(CH_2)_3NH \longrightarrow NH(CH_2)_3O \longrightarrow C_5H_{11}(t)$$

$$C_5H_{11}(t)$$

$$A - 20$$

A -21

A - 22

NHOH

$$A - 23$$

$$A-24$$
 $C_4H_9-N$ 
 $N$ 
 $N$ 
 $N$ 
 $N$ 
 $N$ 

$$A - 26$$

[0025]

## A -30

# A -31

$$A - 32$$

$$A - 34$$

## A -37

# [0026]

【0027】これらの化合物と、前記一般式 (A-I) ~ (A-III)との対応関係は、以下の通り。

一般式 (A-I):A-1~A-9、A-11~A-18、A-33~A-55。

一般式 (A-II) : A-10、A-20、A-30。

一般式 (A-III): A-19、A-21~A-29、A-31、A-32。

本発明のこれらの化合物は、J. Org. Chem., 27, 405 4('62), J. Amer. Chem. Soc., 73, 2981('51), 特公昭 4 9-10692号等に記載の方法またはそれに準じた方 法によって容易に合成することができる。本発明におい て、一般式(A-I)~(A-III)で表される化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒または、これらの混合溶媒に溶解して添加しても、乳化分散により添加してもよい。更に、乳剤調製時にあらかじめ添加してもよい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が、溶解度が上がるものについては、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。本発明において、一般式(A-I)~(A-III)で表される化合物のうち2種類以上を併用しても良い。たとえば、水可溶性のものと油溶性のものを併用することは、写真性能上有利である。化合物(A-I)~(A-III))

の塗布量は、1 層当り $0.1\sim200\,\mathrm{mg/m^2}$ が好ましい。 $0.5\sim150\,\mathrm{mg/m^2}$ がより好ましく、 $1\sim100\,\mathrm{mg/m^2}$ がさらに好ましい。これら化合物の使用は、ハロゲン化銀感光性層または非感光性層の少なくとも1 層であるが、複数の層に同一化合物を用いてもよく、また、異なる化合物をそれぞれの感光性層または非感光性層に使用してもよい。非感光性層は、例えば、中間層、1 口イド銀含有イエローフィルター層、1 AH層、保護層のいずれの層にも使用することができる。

【0028】本発明においては、一般式(A-I)~(A-III)で表される化合物は、油溶性化合物で非拡散性化合物を使用することが、添加層での効果を発現する上で好ましい。この油溶性で非拡散性の化合物は後述する現像主薬酸化体をスカベンジしうる化合物もしくはその前駆体が含有する同一層に使用することが特に好ましい。更に、水溶性の一般式(A-I)~(A-III)で表される化合物を油溶性で非拡散性の化合物と併用してもよい。

【0029】本発明の一般式(A-I)~(A-III)で 表される化合物を後述する現像主薬酸化体をスカベンジ しうる化合物もしくはその前駆体とを併用することによ り、現像主薬酸化体をスカベンジしうる化合物もしくは その前駆体の発色現像液中での反応活性を高めることが でき、これによって混色や色汚染の防止能が向上し、画 質特に色再現性を改良でき本発明の目的を達成できる。

【0030】次に、本発明の現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体について説明する。本発明に用いられる上記化合物は、好ましくは下記一般式 [S-I] ~ [S-II] で表わされる化合物である。一般式 [S-I]

【0031】 【化9】

【0032】式  $\{S-I\}$  において $R^2$  ないし $R^6$  は同じでも異なっていてもよく、水素原子又はベンゼン環に置換可能な基である。ただし、 $R^2$  及び $R^4$  のうち少なくともひとつはヒドロキシ基、スルホンアミド基又はカルボンアミド基である。Z は水素原子又はアルカリ条件下で脱保護可能な保護基である。 $R^2$  ないし $R^6$ , OZは共同で環を形成してもよい。

【0033】一般式 [S-II]

 $(Coup) - (Time)_a - (Sc)$ 

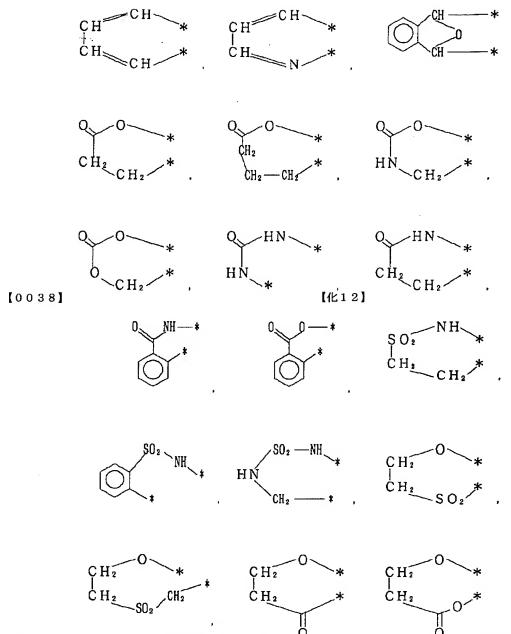
式 [S-II] において、Coup は発色現像主薬酸化体 との反応により $-(Time)_a-(Sc)$  を放出し得るカプラー残基を表わし、Time はCoup から放出

された後、Scを放出することができるタイミング基を 表わし、ScはCoupもしくはタイミング基から放出 された後、実質的に発色現像過程に不活性である残基も しくは発色現像主薬酸化体を酸化還元反応またはカップ リング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体 のスカベンジャーを表わし、aは0または1を表わす。 【0034】以下、式〔S-I〕について更に詳細に説 明する。式 [S-I] において $R^2$ ないし $R^6$  で表わさ れる置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子(例え ば塩素、臭素)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ 基、シアノ基、アルキル基(炭素数1ないし30の直鎖 状、分岐状または環状のもので、例えばメチル、sec ーオクチル、 t ーオクチル、ヘキサデシル、シクロヘキ シル)、アルケニル基(炭素数2ないし30のもので、 例えばアリル、1-オクテニル)、アルキニル基(炭素 数2ないし30のもので、例えばプロパルギル)、アラ ルキル基(炭素数7ないし30のもので、例えば1,1 ージメチルー1ーフェニルメチル、3,5ージーtープ チルー2ーヒドロキシフェニルメチル)、アリール基 (炭素数6ないし30のもので、例えばフェニル、ナフ チル)、ヘテロ環基(酸素、窒素、硫黄、リン、セレ ン、又はテルルを少なくともひとつ含む3員ないし12 員環のもので、例えばフルフリル、2-ピリジル、モル ホリノ、1-テトラブリル、2-セレナブリル)、アル コキシ基(炭素数1ないし30のもので、例えばメトキ シ、メトキシエトキシ、ヘキサデシロキシ、イソプロポ キシ、アリロキシ)、アリーロキシ基(炭素数6ないし 30のもので、例えばフェノキシ、4-ノニルフェノキ シ)、アルキルチオ基(炭素数1ないし30のもので、 例えばブチルチオ、ドデシルチオ、2-ヘキシルデシル チオ、ベンジルチオ)、アリールチオ基(炭素数6ない し30のもので、例えばフェニルチオ)、カルボンアミ ド基(炭素数2ないし30のもので、例えばアセタミ ド、2-(2, 4-ジ-t-ペンチルフェノキシ) ブタンアミド、ベンズアミド、3,5-ビス(2-ヘキシル デカンアミド) ベンズアミド)、スルホンアミド基(炭 素数1ないし30のもので、例えばメタンスルホンアミ ド、4-(2, 4-ジ-t-ペンチルフェノキシ) ブタ ンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、4ードデ シロキシベンゼンスルホンアミド)、ウレイド基(炭素 数2ないし30のもので、例えばN'ーオクタデシルウ レイド、N' - [3 - (2, 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシ) プロピル] ウレイド、N′ - (4-シアノフェ ニル) ウレイド、N' - (2-テトラデシロキシフェニ ル)ウレイド)、アルコキシカルボニルアミノ基(炭素 数2ないし30のもので、例えばベンジロキシカルボニ ルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、アリーロキシ カルボニルアミノ基(炭素数7ないし30のもので、例 えばフェノキシカルボニルアミノ)、アシロキシ基(炭 素数2ないし30のもので、例えばアセトキシ、ジクロ

ロアセトキシ、4-オキソペンタノイルオキシ、2-(2, 4-ジ-t-ペンチルフェノキシ) ヘキサノイル オキシ、ベンゾイルオキシ、ニコチノイルオキシ)、ス ルファモイルアミノ基(炭素数1ないし30のもので、 例えばN' -ベンジル-N' -メチルスルファモイルア  $I \in \mathcal{N}'$   $- \mathcal{I} = \mathcal{I} =$ ニルオキシ基(炭素数1ないし30のもので、例えばメ タンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ)、 カルバモイル基(炭素数1ないし30のもので、例えば N-ドデシルカルパモイル、N-〔3-〔2, 4-ジー t-ペンチルフェノキシ) プロピル] カルバモイル、N - [2-クロロ-5-(1-ドデシロキシカルボニルエ チロキシカルボニル)フェニル]カルバモイル)、スル ファモイル基(炭素数0ないし30のもので、例えばエ チルスルファモイル、ヘキサデシルスルファモイル、4 - (2、4-ジ-t-ペンチルフェノキシ) ブチルスル ファモイル、フェニルスルファモイル)、アシル基(炭 素数2ないし30のもので、例えばアセチル、オクタデ カノイル、ベンゾイル)、スルホニル基(炭素数1ない し30のもので、例えばメタンスルホニル、オクタデカ ンスルホニル、ベンゼンスルホニル、4-ドデシルベン ゼンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(炭素数2 ないし30のもので、例えばエトキシカルボニル、ドデ シロキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル)、アリ ーロキシカルボニル基(炭素数7ないし30のもので、

例えばフェノキシカルボニル) があげられる。これらの 基は、これまで述べた基で更に置換されていてもよい。 【0035】次に、式〔S-I〕のZについて説明す る。Zは水素原子又はアルカリ条件下で脱保護可能な保 護基である。Zの保護基の例としては、アシル基(例え ばアセチル、クロロアセチル、シクロロアセチル、ベン ソイル、4-シアノベンゾイル、4-オキソペンタノイ ル)、オキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニ ル、フェノキシカルボニル、4-メトキシベンジルオキ シカルボニル)、カルバモイル基(例えばN-メチルカ ルバモイル、N-(4-ニトロフェニル) カルバモイ ル、N-(2-ピリジル) カルバモイル、N-(1-イ ミダブリル) カルバモイル、さらに特開昭59-197 037号、同59-201057号、同59-1087 76号、米国特許第4,473,537号に記載されて いる保護基があげられる。OZ、R2 ないしR6 で共同 して環を形成する場合、好ましくは $OZ \ge R^2$ 、  $R^2$  $\ensuremath{\mathsf{ER}}^3$ 、 $\ensuremath{\mathsf{R}}^3$   $\ensuremath{\mathsf{ER}}^4$ 、 $\ensuremath{\mathsf{R}}^4$   $\ensuremath{\mathsf{ER}}^5$ 、 $\ensuremath{\mathsf{R}}^5$   $\ensuremath{\mathsf{ER}}^6$  又は $\ensuremath{\mathsf{R}}^6$ とOZが結合して、飽和あるいは不飽和の4ないし8員 からなる炭素環もしくはヘテロ環を形成するものであ る。この場合、例えば以下のものがあげられる。ここで \*印は式 [S-I] のベンゼン環に結合する位置を表わ

[0036] 【化10】



【0039】式 [S-I] で示される化合物は、ビス体、トリス体、オリゴマー又はポリマーなどを形成してもよい。式 [S-I]  $OR^2$  ないし $R^6$  の有する炭素数の合計は8以上が好ましい。

【0040】本発明による式 [S-I] で示される化合物は以下に示す特許及びそこで引用された特許に記載された方法及びそれに準ずる方法によって合成することができる。モノアルキル置換ハイドロキノンが米国特許第2,360,290号、同2,419,613号、同2,403,721号、同3,960,570号、同3,700,453号、特開昭49-106329号、同50-156438号に、ジアルキル置換ハイドロキノンが、米国特許第2,728,659号、同2,73

2,30'0号、同3,243,294号、同3,70 0,453号、特開昭50-156438号、同53-9528号、同53-55121号、同54-2963 7号、同60-55339号に、ハイドロキノンスルホネート類が、米国特許第2,701,197号、特開昭60-172040号、同61-48855号、同61-48856号に、アミドハイドロキノン類が、米国特許第4,198,239号、同4,732,845号、特開昭62-150346号、同63-309949号に、電子吸引性基を有するハイドロキノン類が、特開昭55-43521号、同56-109344号、同57-22237号、同58-21249号に記載されている。 【0041】その他、米国特許第4,447,523号、同4,525,451号、同4,530,899号、同4,584,264号、同4,717,651号、特開昭59-220733号、同61-169845号、特公昭62-1386号、西独特許第2,732,971号や米国特許第4,474,874号、同4,476,219号、特開昭59-133544号でれた米国特許第2,710,801号、同2,816,028号、同4,717,651号、特開昭57-17949号、同61-169844号、特開平1-134448号、同1-134449号、同1-206337号、同2-64631号、同2-90153号等に記載されている。またハイドロキノンのアルカリプレカーサーとしては、米国特許第4,443,537号、特開昭59-108776号に記載がある。

【0042】式 [S-I] のうち、好ましくは以下に示す式 [S-IA] である。

一般式 [S-IA]

[0043]

【化13】

【0044】式中、 $R_a$ 、 $R_b$  は水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、アルキル基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基を表わし、また $R_a$  と $R_b$  は共同して炭素環を形成しても良い。Xは-CO-Yは $-SO_2$  - を表わす。 $R_c$  はアルキル基、アリール基、複素環基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表わす。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$  の炭素数の合計は10以上である。一般式 [S-IA] の化合物は実質的に無色であり、現像主薬とのカップリング反応により色像を形成することはない。

【0045】一般式 [S-IA] で表わされる化合物についてさらに詳細に説明する。式中、Ra、Rbは水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素等)、スルホ基、カルボキシル基、アルキル基(例えばメチル、ペンタデシル、tーヘキシル)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、アルコキシ基(例えばオトキシ、ブトキシ)アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アルキルチオ基(例えばオクチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ)、スルホニル基(例えばドデカンスルホニル、pートルエンスルホニル)、アシル基(例えば下、Nージブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えばN, Nージカルバモイル)、スルファモイル基(例えばN, Nージ

エチルスルファモイル)を表わし、またRaとRbは共 同して炭素環を形成してもよい。Xは-CO-または-SO。一を表わす。R。はアルキル基(例えばヘプタデ シル、1-ヘキシルノニル、1-(2, 4-ジ-t-ア ミルフェノキシ) プロピル)、アリール基(例えばフェ ニル、3,5ービス(2-ヘキシルデカンアミド)フェ ニル、3,4ービス(ヘキサデシロキシカルボニル)フ ェニル、2、4ービス (テトラデシロキシ) フェニ ル)、複素環基(例えば2,6-ジヘキシロキシピリジ ンー4ーイル、Nーテトラデシルピロリジンー2ーイ ル、N-オクタデシルピペリジン-3-イル)、シクロ アルキル基(例えば3-デカンアミドシクロヘキシル、 3-{(2, 4-ジ-t-アミルフェノキシ) ブタンア ミド シクロヘキシル)、アルコキシ基(例えばヘキサ デシルオキシ)、アリールオキシ基(例えば4-t-オ クチルフェノキシ)、アミノ基(例えばオクタデシルア ミノ)を表わす。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$  の炭素数の合計は1 0以上である。

【0046】一般式[S-IA]の化合物はピス体、ト リス体あるいは重合体等を形成していても良い。一般式 [S-IA] において、Ra、Rb として好ましい置換 基は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ 基、アルキルチオ基であり、これらのうち水素原子、ハ ロゲン原子、アルキル基である場合がさらに好ましく、 水素原子である場合が最も好ましい。一般式〔S-I A] におけるXとしては、-CO-である場合が比較的 好ましい。一般式 [S-IA] においてR。として好ま しい置換基はアルキル基、アリール基であり、これらの うちアリール基である場合が最も好ましい。一般式〔S - IA] においてR<sub>c</sub> がアリール基である場合、そのア リール基へさらに置換する置換基としては、一般に知ら れているアリール環上の置換基であれば特に限定はない が、次に挙げる置換基が比較的好ましい。即ちハロゲン 原子、アルキル基、アミド基、スルホンアミド基、アル コキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基で ある。また、アリール基へさらに置換する置換基として はスルホ基、カルボキシル基等を含まない基である場合 が好ましい。これら水溶性基が存在すると、感材の保存 性に悪影響を与えることがあるからである。

【0047】本発明で使用する化合物は写真感材の色汚染、色カブリ防止剤として用いることもその一つの目的であるから、化合物自身が着色していたり、あるいは現像処理過程で色像を形成したりすることは写真感材の良好な色再現を妨げ、その目的に反することになる。従って第1に、本発明の化合物は実質的に無色である。実質的に無色であるとは、ここでは400nmから700nmに至る可視波長域に、モル吸光係数5000以上の吸収をもたないことを言う。また第2に、本発明で使用する化合物は分子内に、カラー現像主薬の酸化体とカップリング反応して色像を形成することが知られているカプ

ラー残基(例えばアシルアセトアニリド残基、5-ピラ ゾロン残基、1-ナフトール残基)を持たず、現像処理 過程でカップリング反応により色像を形成することはな い。

【0048】本発明の一般式 [S-IA] 表わされる化合物のアルカリ不安定プレカーサーとは、一般式 [S-IA] において、そのハイドロキノン骨格の1位および4位の水酸基部分が、アルカリ条件下で解裂しうる保護基を有する化合物を言う。保護基としては、アシル基(例えば、アセチル基、クロルアセチル基、ベンゾイル基、エトキシカルボニル基、等)、βー離脱しうる基(例えば、2-シアノエチル基、2-メタンスルホニル

エチル基、2-トルエンスルホニルエチル基、等)が代表例として挙げられる。これら本発明の一般式 <math>[S-IA] で表わされる化合物およびそのアルカリ不安定プレカーサーは、米国特許第2,701,197号、特公昭 59-37497号、特開昭59-202465号、などに記載されている方法に準じて容易に合成することができる。以下、一般式 [S-I] で示される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0049] 【化14】

(1)

(2)

(3)

[0050]

(4)

$$\begin{array}{c|c} & \text{OH} & \text{CH}_2\text{CH} \\ \hline C_2\text{H}_5 & \text{CHCH}_2 & \text{OH} \\ \hline \end{array}$$

(5)

$$\begin{array}{c|c} OH & C_8H_{17}(n) \\ \hline \\ OH & OH \end{array}$$

(6)

(7)

[0051]

(8)

$$\begin{array}{c|c} OH & C_8H_{17}(n) \\ \hline \\ (n)C_8H_{17} & OH \end{array}$$

(9)

(10)

(11)

[0052]

(12)

(13)

(14)

$$(n) C_{16}H_{33}S \longrightarrow OH$$

(15)

[0053]

(16)

(17)

(18)

[0054]

(19) 
$$OH \longrightarrow NHCOCH \subset C_0H_1$$

$$C_0H_1$$

(20)

(21)

[0055]

(22)

(23)

(24)

(25)

[0056]

(26)

$$\begin{array}{c} OC_8H_{17}(n) \\ OH \\ C_2H_5OC \\ OH \end{array}$$
 NHSO<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>(t)

(27)

$$C_{2}H_{8} \xrightarrow{OH} NHCOCHO \xrightarrow{C_{4}H_{9}} C_{8}H_{17}(t)$$

(28)

$$\begin{array}{c|c} C_8H_{17}(t) & OH & NHSO_2(CH_2)_4O \longrightarrow C_4H_8(t) \\ \hline O & OH & C_4H_9(t) \\ \hline CH_2CH_2OCH_3 & [\{E22\}] \end{array}$$

[0057]

(29)

(30)

(31)

(32)

[0058]

(33)

(34)

$$\begin{array}{c} OH \\ CONH(CH_2)_3O \\ \hline \\ C_5H_{11}(t) \end{array}$$

(35)

OH OH NHCNH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O 
$$\leftarrow$$
 C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(t)
OH  $\leftarrow$  C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(t)

(36)

[0059]

(37)

(38)

(39)

$$\begin{array}{c|c} OH & NHSO_2 & \longrightarrow & OC_{12}H_{25}(n) \\ \hline NHSO_2 & \longrightarrow & OC_{12}H_{25}(n) \end{array}$$

(40)

$$(t)C_{4}H_{0} \longrightarrow C_{4}H_{0}(t)$$

$$NHSO_{2} \longrightarrow OC_{8}H_{17}(n)$$

[0060]

(41)

(42)

$$\begin{array}{c|c} OH & CONH(CH_2)_3O & C_5H_{11}(t) \\ \hline \\ NHSO_2 & C_5H_{11}(t) \end{array}$$

(43)

(44)

[0061]

(45)

(46)

(47)

OH OH 
$$CONH(CH_2)_3O$$
  $C_5H_{11}(t)$ 

[0062]

【化27】

(48)

HO OH 
$$CH_3$$
 $CO_2CHCO_2C_{12}H_{23}(n)$ 

(49)

(50)

(51)

[0063]

(52)

(53)

(54).

[0064]

(55)

(56)

$$\begin{array}{c|c} & C_5H_{11}(n) \\ \hline OH & CH & OH \\ \hline (n)C_{12}H_{25}S & OH & OH \\ \hline \end{array}$$

(57)

[0065]

(58)

(59)

[0066]

(60)

(61)

[0067]

【化32】

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ \hline -CH_2 & CH_2 \\ \hline CO_2 CH_2 CH_2 OCO \\ \hline OH \\ \hline OH \\ \hline \end{array}$$

(x : y = 1 / 2)

平均分子量約15,000)

(63)

[0068]

(64)

(65)

(66)

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$$
 NHCO 
$$\begin{array}{c} \text{OC}_{16}\text{H}_{33}\text{(n)} \\ \text{(AL 3 4)} \end{array}$$

[0069]

[0071]

【化36】

(81) 
$$\begin{array}{c} OH \\ OH \\ CH_{2} \end{array} \\ OH \\ OH \end{array} \\ \begin{array}{c} OH \\ C_{8}H_{17} \\ \end{array}$$

(83) 
$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NHSO}_2 \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{(NHSO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(84)

$$(C_{2}H_{7})_{2}-NCO \longrightarrow 0H \qquad NHSO_{2} \longrightarrow C_{8}H_{1,7}$$

$$0C_{8}H_{1,7}(n)$$

(85)

(86)

$$(t)C_8H_{17} \longrightarrow 0$$

$$OH$$

$$NHSO_2N \subset C_2H_5$$

$$OH$$

(87)

[0075]

(88)

$$\begin{array}{c} OH \\ OH \\ OH \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ CON \leftarrow C_8H_{17}(n))_2 \\ \\ OH \\ \end{array}$$

(89)

$$\begin{array}{c} OH \\ NHCO \\ \hline \\ ON \\ CON \\ C_8H_{17}(n))_2 \end{array}$$

(90)

$$\begin{array}{c|c} OH & NHCO \\ \hline OH & VHCO \\ \hline OH & t-C_5H_{11} \\ \hline t-C_5H_{11} \\ \hline \{16411\} \end{array}$$

[0076]

(91)

(92)

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NHCO-} \\ \text{N} \\ \text{OC}_{1\,2}\text{H}_{2\,5}\left(n\right) \\ \text{OC}_{1\,2}\text{H}_{2\,5}\left(n\right) \end{array}$$

(93)

[0077]

HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S OH NHCO

(95)

(96)

$$\begin{array}{c} & & & & & & & \\ & & & & & & \\ N - N \\ N - N \\ N - N \\ N - N \\ CH_2 CH_2 COOH \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C_7 H_{1\,5} \\ NHCOCHC_9 H_{1\,9} \\ C_7 H_{1\,5} \\ \end{array}$$

[0078]

(97)

$$\begin{array}{c|c}
\text{OH} & \text{NHCO}\left(\text{CH}_{2}\right)_{3}\text{O} & \text{C}_{5}\text{H}_{11}\left(t\right) \\
\text{HOOCCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{S} & \text{OH}
\end{array}$$

(98) СвН13 NHCOCHC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> Ċ<sub>8</sub>H<sub>13</sub> CH2COOH

[0079]

【化44】

(99)

(100)

【0080】次に、式〔S-II〕についてさらに詳細に 説明する。式 [S-II] におけるCoupで表わされる カプラー残基とは減色法カラー写真に使用することので きる公知のカラーカプラーであり、これらはイエローカ プラー残基、マゼンタカプラー残基、シアンカプラー残 基または実質的に無色のカプラー残基である。好ましく は下記一般式 [K-I] ~ [K-X] で表わされるカプ ラー残基である。

一般式〔K - I〕

[0081]

【0082】一般式 [K-II]

[0083]

【化46】

【化45】

【化47】

【0087】 【化48】

【0088】一般式 [K-V] 【0089】

【化49】

【0090】一般式 [K-VI] {0091】

【化50】

【0092】一般式 [K-VII]

[0093]

【化51】

【0094】一般式 [K-VIII]

[0095]

【化52】

[0097]

【化53】

【0098】一般式 [K-X]

[0099]

【化54】

【0100】上記一般式 [K-I] におけるR<sub>101</sub> はア ルキル基、アリール基、アリールアミノ基を表わし、R 102 はアリール基、アルキル基を表わす。上記一般式 [K-II] におけるR<sub>103</sub> はアルキル基、アリール基を 表わし、R<sub>104</sub> はアルキル基、アシルアミノ基、アリー ルアミノ基、フェニルウレイド基、アルキルウレイド 基、ヘテロ環基を表わす。上記一般式〔K-III〕 にお けるR<sub>104</sub> は一般式 [K-II] におけるR<sub>104</sub> と同義で あり、R<sub>105</sub> はアシルアミノ基、スルホンアミド基、ア ルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルバモイ ル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ハ ロゲン原子を表わす。上記一般式〔K-IV〕及び〔K-V] におけるR<sub>106</sub> はアルキル基、アリール基、アシル アミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルフ ァモイル基、アシル基、スルホニル基、シアノ基を表わ し、R<sub>107</sub> はアルキル基、アリール基、アシルアミノ 基、スルホンアミド基、アリールアミノ基、アルコキシ 基、アリーロキシ基、アルキルウレイド基、アリールウ レイド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル 基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロ キシカルボニル基、シアノ基を表わす。上記一般式〔K -VI] における $R_{108}$  はハロゲン原子、アルキル基、ア ルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表わ し、R<sub>109</sub> はアシルアミノ基、アルキルウレイド基、ア リールウレイド基を表わし、 $Q_1$  は5~7員のヘテロ環 を形成してもよい原子を表わす。

【0101】上記一般式 [K-VII] における $R_{109}$  は カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基を表わし、 $R_{110}$  は アミノ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルホンアミ

ド基を表わす。上記一般式 [K-VIII] におけるR<sub>111</sub> はアリール基を表わし、R<sub>112</sub> はアルキル基、アリール 基、ヘテロ環基、アシル基、カルバモイル基、スルファ モイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルボ キシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカル ボニル基、シアノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、 アリーロキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アニリ ノ基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表わ す。上記一般式 [K-IX] におけるR<sub>113</sub> はニトロ基、 アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド 基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基、ハロゲン 原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基を表わす。上 記一般式 [K-X] における  $R_{114}$  は水素原子、ハロゲ ン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ス ルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルウ レイド基、アリールウレイド基、カルパモイル基、スル ファモイル基を表わし、R115 はハロゲン原子、アルキ ル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ア シルアミノ基、スルホンアミド基を表わし、Q。は5~ 7員環を形成してもよい原子を表わす。また、上記一般 式 [K-VI], [K-IX] 及び [K-X] におけるnは 0~2の整数を表わし、一般式〔K−VII〕におけるm は0または1の整数を表わす。

【0102】さらに、上記記載の各基は、無置換もしくは置換基を有するものの両方を含み、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキル基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環基等から任意に選択される基である。上記各一般式において、R<sub>101</sub> ~R<sub>115</sub> の耐拡散性もしくは拡散性の賦与は、使用目的に応じて任意に選ぶことがで

きるが、通常の耐拡散性を有する画像形成カプラーの場合、 $R_{101}\sim R_{115}$ の炭素原子数の総和は $10\sim 60$ が好ましく、さらに好ましくは $15\sim 40$ である。一方、発色現像により生成する色素が処理中に感光材料のなかを適度に移動する拡散性色素形成カプラーの場合、 $R_{101}\sim R_{115}$ の炭素原子数の総和は15以下が好ましく、より好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下である。この場合には、該 $R_{101}\sim R_{115}$ の置換基として、少なくとも1つのカルボキシル基、スルホン酸基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基を有することが好ましい。

【0103】なお、実質的に無色のカプラー残基とは、発色現像において色素形成後、感光材料から該色素が処理液中に流出するか、処理液中の成分と反応して該色素が漂白されるか、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応するが、ロイコ体のままとどまっているかあるいは発色現像主薬の酸化体とカップリングして生成した色素の可視域における分子吸光係数が低いがために実質的に無色の生成物を与えるものを意味する。これらはそれぞれ、流出性色素形成カプラー、無呈色カプラーとして知られている。\*は一(Time)。一(Sc)と結合する位置を表わす。本発明において、Coupで表わされるカプラー残基は、好ましくは拡散性の流出性色素形成カプラーである。

【0104】上記一般式 [S-II] において、 $-(Time)_a$  ーで表わされるタイミング基について説明する。タイミング基は公知のタイミング基を利用することができるが、好ましくは (T-1) ~ (T-7) で示されるタイミング基を用いることができる。\*は(Coup)と、\*\*は (Sc) と各々結合する。

[0105]

【化55】

$$(T-6)$$

### $* - OCH_2 - * *$

【0106】ここで、式中 $R_{10}$ 、 $R_{12}$ は水素原子、ハロ ゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、 アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アニリノ基、 アシルアミノ基、ウレイド基、シアノ基、ニトロ基、ス ルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、 アリール基、カルボキシ基、スルホ基、シクロアルキル 基、アルカンスルホニル基、アリールスルホニル基また はアシル基を表わし、R.,は水素原子、アルキル基、ア ルケニル基、アラルキル基、シクロアルキル基または芳 香族基を表わし、tは1または2を表わし、tが2のと きはR<sub>10</sub>どうしで縮合環を形成してもよい。 a は0また は1の整数である。本発明においては好ましくはaが0 である。したがって、この時一般式〔S-II〕は(Co up) - (Sc) で表わされる。次に、一般式 [S-I I] における- (Sc) について説明する。ScはCo upもしくはタイミング基から放出された後、実質的に 発色現像過程に不活性な残基もしくは発色現像主薬酸化 体を酸化還元反応またはカップリング反応によりスカベ ンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーを表わ す。実質的に発色現像過程に不活性な残基とは、減色法 カラー写真に適用することのできるカラーカプラーのイ エローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラーの

### (T-7)

### \*-0C0-\*\*

活性位の水素原子1つを、発色現像主薬酸化体とのカップリング反応時に離脱し得る公知の離脱基を挙げることができる。これらの離脱基は拡散性を有していても写真性に無影響であればこれらのものを用いることができるが、これらの離脱基は耐拡散性を賦与しているものが好ましい。

【0107】耐拡散性を有する離脱基とは、離脱基の総 炭素原子数が8以上であり、好ましくは10~40であ る。公知の離脱基としては、アルコキシ基、アリーロキ シ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ 基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニル オキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、窒素原 子で結合する複素環基を挙げることができる。

【0108】発色現像主薬酸化体を酸化還元反応によりスカベンジし得るスカベンジャー、Scは発色現像主薬酸化体を還元し得る基であり、例えば、"The Theory of the Photographic Process" 第11章 (4 th Ed., Mac millan 社.1977年), Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 17, 875~886 (1978)等に記載された還元剤が好ましく、また現像時にそれら還元剤を放出できる前駆体であってもよい。具体的には、発色現像主薬酸化体と反応するとき、ヒドロキシル基、スルホンアミ

ド基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基(置換基と してはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリー ル基など)を少なくとも2つ有するアリール基、ヘテロ 環基が好ましく、なかでもアリール基が好ましく、特に 好ましいのはフェニル基である。このときのScの拡散 性、耐拡散性は前記一般式 [K-I]~ [K-X]で表 わされたカプラーと同様に、目的に応じて任意に選ぶこ とができるが、好ましくは、耐拡散性を賦与するのが望 ましく、炭素原子数の総和は6~40、より好ましくは 8~30である。また、Scとして、酸化還元型スカベ ンジャーを用いるとき、この場合には発色現像主薬酸化 体を還元することによってScを再利用することができ る。発色現像主薬酸化体をカップリング反応によりスカ ベンジし得るスカベンジャーであるとき、Scはカプラ 一残基であり、前述の流出性色素形成カプラーもしくは 無色のカプラー残基を表わす。本発明においては、Sc は好ましくは、Соирもしくはタイミング基から放出 された後、実質的に発色現像過程に不活性な化合物とな る残基である。したがって、本発明の一般式〔S-II〕 で表わされる発色現像主薬酸化体のスカベンジャーは、 好ましくは、次の一般式〔S-IIA〕で表わされる。 一般式 [S-IIA]

[0109]

【化56】

### Çoupi -Sol

【0110】式中、<sup>B</sup>Colp, は先の [S-II] のCo upと同義である。Ballで表わされる耐拡散性付与 基としては一〇一、一S一、一〇〇〇一、一〇S〇 。 - 、もしくは-OCONH-でCoupのカップリン グ活性位に結合する総炭素原子数8~40の置換されて もよいアルキル基、アリール基または複素環基、及び窒 素原子でカップリング活性位に結合する総炭素原子数1 0~40の置換されてもよい複素環基がある。Ball の好ましい例として総炭素原子数8~40のアルコキシ 基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ 基、アシルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、ア リールスルホニルオキシ基、複素環オキシ基、複素環チ オ基及び窒素原子で結合する複素環基(例えばピロー ル、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラ ゾール、インドール、インダゾール、ベンズイミダゾー ル、ベンゾトリアゾール、スクシンイミド、マレインイ ミド、フタルイミド、2-ピリドン、4-ピリドン、イ ミダゾリジン-2, 4-ジオン、オキサゾリジン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、トリアゾ リジン-3, 5-ジオン、イミダゾリジン-2, 4, 5 ートリオン等から誘導される基) がある。Ballで表 わされるこられの基は二価もしくはそれ以上の多価の基 で互いに結合していてもよくエチレン性ポリマー主鎖に ペンダント状に結合していてもよい。この場合前記の炭 素原子数の範囲外であってもよい。

【0111】Solで表わされる可溶化基は解離可能な ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基またはアミ ノスルホニル基を含む基であり、この解離可能なヒドロ キシル基、カルボキシル基、スルホ基またはアミノスル ホニル基は直接前記カプラー残基と結合しても、アルキ レンもしくはアリーレン等の二価の基を介してカプラー 残基と結合しても、またはアルキレン、アリーレン、-O-, -S-, -SO-,  $-SO_2-$ , -CONH-, -SO, NH-, -CONH-, -COO-, -SO, O-、-CO-、-NH-等を複合した二価の基を介し てカプラー基と結合してもよい。複数個のSolがカプ ラー残基の非カップリング基に結合していてもよい。S olとしてはカルボキシル基またはスルホ基を含む基が 好ましい。好ましいSo1の例を示す。ただしカルボキ シル基はカルボキシラート基(例えば-COONa、-COOK) であってもよく、スルホ基はスルホナート基 (例えば-SO<sub>3</sub> Na、-SO<sub>3</sub> K) であってもよい。 -COOH -SO3 H -SO2 NH2,

[0112] 【化57】

【化58】

[0114]

【化59】

[0115] 【化60】

[0116]

【化61】

[0117] 【化62】

【0118】そのほか、下記のものを挙げることができ る。 -CH2COOH 、 -CH2CH2COOH、 -CH2CH2SO3H、 -OCH2  ${\rm COOH}$ 、 $-{\rm OCH_2CH_2COOH}$  、 $-{\rm SCH_2COOH}$  、 $-{\rm SCH_2CH_2COOH}$  、 $-{\rm SO_2CH_2CH_2COOH}$  、 $-{\rm CONHCH_2CH_2COOH}$  、 $-{\rm CONHCH_2COOH}$  。  $-{\rm RR}$ 式 [S-IIA] で表わされる化合物は好ましくは下記一般式 [QS-II] 、 [QS-III] 、 [QS-IV] 、 [QS-VI] または [QS-VII] 〕 で表わされる化合物である。

一般式 [QS-II]

[0119]

【0122】一般式 [QS-IV] 【0123】

【0124】一般式 [QS-V] 【0125】

【0126】一般式 [QS-VI] 【0127】 【化67】

【0128】一般式 [QS-VII]

[0129]

【化68】

【化63】

【0120】一般式 [QS-III]

[0121]

【化64】

t t d

【化66】

または

【0130】 -般式  $\{QS-II\}$ 、  $\{QS-III\}$ 、  $\{QS-IV\}$ 、  $\{QS-IV\}$ 、  $\{QS-V\}$  、  $\{QS-VI\}$  及び  $\{QS-VII\}$  及び  $\{QS-VII\}$  において、 $\{R_{201}\}$  は炭素原子数  $1\sim 8$  のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ)

[0131]

【化69】

【0132】で表わされる基、または炭素数6~10の アリール基(例えばフェニル、4-メトキシフェニル) を表わす。R<sub>202</sub> はハロゲン原子(フッ素原子、塩素原 子、臭素原子または沃素原子)、炭素原子数1~8のア ルキル基(例えばメチル、エチル、ヒドロキシメチ ル)、炭素原子数1~8のアルコキシ基(例えばメトキ シ、エトキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキ シ)、炭素原子数1~10のカルボンアミド基(例えば ホルムアミド、アセトアミド、ベンズアミド)、炭素原 子数1~10のスルホンアミド基(例えばメタンスルホ ンアミド、エタンスルホンアミド、pートルエンスルホ ンアミド) または炭素原子数6~10のアリールオキシ 基(例えばフェノキシ、p-メトキシフェノキシ)を表 わす。R<sub>203</sub> はR<sub>202</sub> と同義の基、炭素原子数1~10 のアミノ基(例えばジエチルアミノ、ピロリジノ、アニ リノ、2-クロロアニリノ)または炭素原子数6~10 のアリール基(例えばフェニル、4-クロロフェニル、 3-アセトアミドフェニル、2-メトキシフェニル)を

【0133】 $R_{204}$ ,  $R_{205}$ ,  $R_{206}$  及び $R_{207}$  は、各々、 $R_{203}$  と同義の基、水素原子、炭素原子数  $1\sim 8$  のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、ベンジルチオ)、炭素原子数  $6\sim 1$  ののアリールチオ基(例えばフェニルチオ、p-トリルチオ)または炭素原子数  $2\sim 1$  0 のア

ルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニ ルアミノ、エトキシカルボニルアミノ) を表わす。R 208 はR202 と同義の基、炭素原子数0~10のスルフ ァモイル基(例えばスルファモイル、メチルスルファモ イル、ブチルスルファモイル、フェニルスルファモイ ル)、炭素原子数2~10のアルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブ トキシカルボニル)または炭素原子数1~10のカルバ モイル基(例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、 ブチルカルバモイル、フェニルカルバモイル) を表わ す。上記記載の各基はさらに置換基を有してもよく、置 換基としては上述の $R_{201} \sim R_{208}$  に記述した各種の基 を置換することができる。 bは1または2の整数を表わ し、m及びnは0~4の整数を表わし、pは0~2の整 数を表わし、qは1または2の整数を表わし、rは0~ 3の整数を表わす。ただし、m、n、pまたはrが複数 のときそれぞれ複数のR<sub>2</sub> は同じでも異なっていてもよ く、bまたはqが2のときそれぞれ複数のSolは同じ でも異なっていてもよい。

【0134】上記一般式 [QS-II] ~ [QS-VII] で表わされるQSカプラーの中では一般式 [QS-VI] または [QS-VII] で表わされるQSカプラーが好ましく、一般式 [QS-VII] で表わされるQSカプラーが特に好ましい。以下に本発明において用いられる [S-II] の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0135】 【化70】

$$(Q-1)$$

[0136]

【化71】

(Q - 3)

(Q-4)

(Q-5)

C2H<sub>5</sub>OCOCHCONH C00H 
$$N - CH_2 - NHCOC_{13}H_{27}$$

[0137]

# (Q-7)

# (Q - 8)

[0138]

# (Q-10)

# (Q-11)

[0139]

(Q-12)

(Q-13)

(Q-14)

[0140]

## (Q-16)

## (Q-17)

[0141]

(Q-18)

(Q-19)

(Q-20)

[0142] [化77]

[0144]

(Q-26)

[0145]

(Q-28)

[0146]

【化81】

COOH

OH

NHCONH

COOH

NHCOCH<sub>2</sub>0

$$C_5H_{11}-t$$

(Q-30)

[0147]

$$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11}(t) \\ \text{C}_5\text{H}_{11}(t) \\ \text{C}_5\text{H}_{11}(t) \\ \text{C}_5\text{H}_{11}(t) \end{array}$$

(Q-32)

[0148]

$$\begin{array}{c|c} (Q-3\ 3\ ) \\ \hline \\ HOOCCH_2CH_2OOC \\ \hline \\ (t)C_8H_{17} \\ \hline \\ OCOC_2H_5 \\ \hline \\ 0 \\ \end{array}$$

[0149] (Q - 35)COOH СООН ОН C12H25SO2NH (Q - 36)0H 【化85】 [0150]

$$(Q-37)$$

(Q - 38)

[0151]

$$(Q - 39)$$

(Q-40)

$$\begin{array}{c|c} COOCH_2COOH \\ \hline \\ COCHCONH \\ \hline \\ C1 \\ \hline \\ CH_2NCOO \\ \hline \\ NHSO_2C_6H_{13} \\ \hline \\ NO_2 \\ \hline \\ C_3H_7(i) \\ \end{array}$$

[0152]

$$(Q-41)$$

## (Q-42)

## [0153]

$$(Q-43)$$

## (Q - 4 4)

## [0154]

(Q-46)

(Q-47)

[0155]

$$\begin{array}{c} (Q-48) \\ 0 \\ \hline \\ 0 \\ \hline \end{array}$$

$$(Q-50)$$

$$(t)C_8H_{17}-OCHCONH-OCH_2S-CONHC_8H_{17}$$

【0156】一般式[S-II]で表わされる化合物の合 成法及びその他の具体的な化合物例は、例えば、特開昭 59-171955号、同62-49349号や特開昭 63-311252号、特開平1-131560号等に 記載されている。本発明の式〔S-I〕及び〔S-II〕 で示される化合物は、感材中の層、例えば感光性乳剤層 (青感層、緑感層および赤感層) またはそれらの隣接層 (例えば、異なる感色性乳剤層に隣接する中間層および 実質的に同一の感光性乳剤層にはさまれた中間層な ど)、保護層、ハレーション防止層、その他の非感光性 層などに含有させることができるが、好ましくは感色性 の異なる乳剤層にはさまれた中間層に含有させる。本発 明の式 [S-I] 及び [S-II] で示される化合物は同 一層に2種以上の化合物を混合して使用してもよく、2 種以上を混合して使用する場合、その混合比率は目的に 応じて任意に選択することができる。また、同一化合物 を2層以上に使用することもできる。本発明の式〔S-I]及び [S-II]で示される化合物は、後述の高沸点 有機溶媒及び/または低沸点有機溶媒に溶解し、親水性 コロイド媒体中もしくは水溶液中に乳化分散して、添加 することができる。また、ハロゲン化銀カラー感光材料 に悪影響を与えない、例えば、水、アルコール等の溶媒 に適当な濃度に溶解して添加することやラテックス分散 して添加することもできる。その添加時期は製造工程中 のいかなる時期を選んでもよいが、一般には、塗布直前 に添加する方法が好ましい。

【0157】本発明の化合物の添加量は、中間層、アンチハレーション層および保護層の場合には $1\times10^{-7}$ ~

 $1 \times 10^{-2} \text{mol/m}^2$ であり、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{mol/m}^2$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3} \text{mol/m}^2$ である。ハロゲン化銀乳剤層の場合には、その層に含有されるハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{mol}$ 、好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{mol}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1} \text{mol}$  1 である。

【0158】本発明の式[S-I]及び[S-II]で示 される化合物は、前記本発明の一般式(A-I)~(A -III)で表される化合物と併用することにより、発色現 像液中での現像主薬酸化体とのカップリング活性を高め ることができ、これによって混色や色汚染防止能が向上 し、色再現性を良化して画質の改良を行なうことがで き、本発明の目的を達成することができる。更に、本発 明の式 [S-I] 及び [S-II] で示される化合物と前 記本発明の一般式 (A-I) ~ (A-III)で表される化 合物と併用は、感光材料保存中、現像中または現像処理 後において着色物の生成が小さく、カブリや感度の変化 も小さく、また色像の堅牢性においても悪影響は小さ い。加えて、式[S-I]及び[S-II]で示される化 合物の使用量も少ない量で有効であり、薄層化できる。 【0159】本発明の式 [S-I] 及び [S-II] で示 される化合物にあっても、特に式〔S-I〕のうち、式 [S-IA] で示される化合物が、式 [S-II] のう ち、式 [S-IIA] で示される化合物が好ましい。 【0160】次に、本発明に用いられる磁気記録層につ

【0160】次に、本発明に用いられる磁気記録層について説明する。本発明に用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶

媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。本発明で 用いられる磁性体粒子は、γFe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> などの強磁性酸化 鉄、Co被着 y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 、Co被着マグネタイト、、Co含有マ グネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性 合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェ ライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着ッFe<sub>2</sub>O 3 などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては 針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよ い。比表面積では S<sub>RET</sub> で20m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、30m<sup>2</sup> /g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化 (σs)は、 好ましくは  $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{A/m}$ であり、特に好ま しくは4.0 ×10<sup>4</sup> ~2.5 ×10<sup>5</sup>A/mである。強磁性体粒子 を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表 面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032に記載された如くその表面にシランカップリング 剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特 開平4-259911、同5-81652 号に記載の表面に無機、有機 物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0161】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特 開平4-219569に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放 射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解 性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導 体など) およびそれらの混合物を使用することができ る。上記の樹脂のTgは -40℃~ 300℃、重量平均分子量 は 0.2万~ 100万である。例えばビニル系共重合体、セ ルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セ ルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテ ートプチレート、セルローストリプロピオネートなどの セルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセター ル樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特に セルロースジ (トリ) アセテートが好ましい。バインダ ーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の 架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシア ネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネー ト、4、4′ージフェニルメタンジイソシアネート、ヘ キサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシア ネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネ ート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリ レンジイソシアナート3molとトリメチロールプロパン1m olの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮 合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、 例えば特開平6-59357 に記載されている。

【0162】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092 に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは  $0.1\mu$  m~ $10\mu$  m、好ましくは  $0.2\mu$  m~ $5\mu$  m、より好ましくは  $0.3\mu$  m~ $3\mu$  mである。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは 0.5:100~60:100

からなり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性 体粒子の塗布量は 0.005~ 3g/m2、好ましくは0.01~ 2  $g/m^2$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5g/m^2$ である。磁気記 録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0. 03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。 磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によ って全面またはストライプ状に設けることができる。磁 気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレ ード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、 トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、ス プレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利 用でき、特開平5-341436等に記載の塗布液が好ましい。 【0163】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、 帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持た せてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を 付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース 硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非 球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化 クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイ ト等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイ アモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、そ の表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング 剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添 加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート(例 えば保護層、潤滑剤層など)しても良い。この時使用す るバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気 記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有 する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されてい る。

【0164】本発明においては、上述の磁気記録層を有する感光材料において、連続(ランニング)処理の発色現像液中での前記式[S-I]及び[S-II]で示される化合物の現像主薬酸化体をスカベンジするカップリング活性が低下するが、前記一般式(A-I)~(A-III)で表される化合物との併用で、カップリング活性は低下することなく、高いカップリング活性を保持でき、本発明の目的を達成することができるものである。

【0165】本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、背感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上

記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層に は非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプ ラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよ い。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤 層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されてい るように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体 に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ま しい。また、特開昭57-112751 、同62-200350、同62-2 06541、62-206543に記載されているように支持体より 離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤 層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い 側から、低感度青感光性層 (BL) /高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) /高感度赤感光性層 (RH) /低感度赤感光性層 (RL) の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、また はBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができ る。また特公昭 55-34932 公報に記載されているよう に、支持体から最も遠い側から青感光性層/GH/RH/GL /RLの順に配列することもできる。また特開昭56-2573 8、同62-63936に記載されているように、支持体から最 も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列す ることもできる。また特公昭49-15495に記載されている ように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中 層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層 を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配 置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度 の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このよ うな感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開 昭59-202464 に記載されているように、同一感色性層中 において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度 乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その 他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、ある いは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層の順に 配置されていてもよい。 また、4層以上の場合にも、 上記の如く配列を変えてよい。色再現性を改良するため に、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開 昭62-160448 、同63-89850 の明細書に記載の、BL,GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のド ナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置す ることが好ましい。

【0166】本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2μm以下の微粒子でも投影面積直径が約

10μ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤 でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン 化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (以下、RDと略す) No. 17643 (1978 年12月), 22 ~2 3頁, "I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and type s) "、および同No. 18716(1979年11月), 648 頁、同 No. 307105(1989 年11月), 863 ~865 頁、およびグラフ キデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chemie et PhisiquePhotographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」, フォー カルプレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966) 、ゼリクマンら著「写 真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Z elikman, et al., Making and Coating Photographic E mulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を 用いて調製することができる。

【0 1 6 7】US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,4 13,748に記載された単分散乳剤も好ましい。また、アス ペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に 使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィ ック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutof f. Photographic Science and Engineering)、第14巻 248~257頁 (1970年) ; US 4, 434, 226、同 4, 414, 310、 同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載 の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は 一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成か らなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エ ピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が 接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などの ハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。ま た種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。上記の 乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、 粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれ にも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤 であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 6 3-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であっ てもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載され ている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって 異なるが、3 ~40nmが好ましく、5 ~20nmが特に好まし い。

【0168】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRDNo. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-

214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒 子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/ま たは実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用するこ とが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲ ン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問 わず、一様に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化 銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4.626,498、特 開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらさ れたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成す るハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なっていてもよ い。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀とし ては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいず れをも用いることができる。これらのかぶらされたハロ ゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μm 、特に0.05~0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は 規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散 性(ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも 95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの) であることが好ましい。

【0169】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感

初	が加剤の種類	R D 17643
1.	化学增感剤	23頁
2.	感度上昇剤	
3.	分光增感剤、	23~24頁
	強色増感剤	
4.	増 白 剤	24頁
5.	光吸収剤、	25 ~26頁
	フィルター	
	染料、紫外	
	線吸収剤	
6.	バインダー	26頁
7.	可塑剤、	27頁
	潤滑剤	
8.	塗布助剤、	26 ~27頁
	表面活性剤	
9.	スタチツク	27頁
	防止剤	
10.	マツト剤	

【0171】本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー; EPA 502, 424Aの式(I), (II)で表されるカプラー; EP 513, 496A の式(I)、(2) で表されるカプラー (特に 1 8 頁の Y - 2 8); EP 568, 037Aのクレーム1の式(I) で表わされるカプラー; US 5, 066, 576のカラム1の45~55行の一般式(I) で表わされるカプラー; 特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー; EP 498, 381A1の40頁のクレーム1に記載の

光せずに、その現像処理において実質的に現像されない ハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされてい ないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の 含有率が 0~ 100モル%であり、必要に応じて塩化銀お よび/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化 銀を 0.5~10モル%含有するものである。 微粒子ハログ ン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値) が0.01~  $0.5\mu$ m が好ましく、0.02~  $0.2\mu$ m がより好 ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン 化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表 面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も 不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立 ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベン ゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または 亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好 ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイ ド銀を含有させることができる。本発明の感光材料の強 布銀量は、6.0g/m<sup>2</sup>以下が好ましく、4.5g/m<sup>2</sup>以下が最 も好ましい。

【0170】本発明に使用できる写真用添加剤もRDに 記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示し た。

R D 18716	R D 307105
648 頁右欄	866頁
648頁右欄	
648 頁右欄	866 ~868 頁
~649 頁右欄	
647 頁右欄	868頁
649 頁右欄	873頁
~650 頁左欄	
651 頁左欄	873 ~874 頁
650 頁右欄	876頁
650 頁右欄	875 ~876 頁
650 頁右欄	876 ~877 頁

878 ~879 頁

カプラー (特に18頁のD-35); EP 447,969A1 の4頁の式 (Y) で表わされるカプラー (特にY-1(17頁),Y-54(41頁)); US 4,476,219のカラム7の36~58行の式(II)~(I V)で表わされるカプラー (特にII-17,19(カラム17),II -24()).

マゼンタカプラー;特開平3-39737(L-57(11 頁右下),L-68(12 頁右下),L-77(13頁右下); EP 456,257 の[A-4]-6 3(134頁),[A-4]-73,-75(139頁); EP 486,965 のM-4,-6 (26 頁),M-7(27頁); EP 571,959AのM-45(19 頁);特開平5-204106の(M-1)(6 頁);特開平4-362631の段落0237のM-

22。

シアンカプラー: 特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁); 特開平4-43345のC-7,10(35頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42~43頁); 特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー: 特開平2-44345 のP-1, P-5(11頁)。 【0172】発色色素が適度な拡散性を有するカプラー としては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、 DE 3,234,533に記載のものが好ましい。発色色素の不要 吸収を補正するためのカプラーは、EP 456, 257A1の5 頁 に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV) で表わされるイエ ローカラードシアンカプラー (特に84頁のYC-86)、該EP に記載のイエローカラードマゼンタカプラーExM-7(202 頁)、EX-1(249 頁)、EX-7(251 頁)、US 4,833,069 に記載のマゼンタカラードシアンカプラーCC-9 (カラム 8)、CC-13(カラム10) 、US 4,837,136の(2)(カラム8)、 W092/11575のクレーム1の式(A) で表わされる無色のマ スキングカプラー(特に36~45頁の例示化合物)が好ま しい。現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物 残基を放出する化合物(カプラーを含む)としては、以 下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物:EP 37 8,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV)で表わ される化合物 (特にT-101(30頁), T-104(31頁), T-113(36 頁), T-131(45頁), T-144(51頁), T-158(58頁)), EP436, 93 8A2の 7頁に記載の式(I) で表わされる化合物 (特にD-4 9(51 頁))、EP 568,037A の式(1) で表わされる化合物 (特に(23)(11 頁))、EP 440,195A2の5 ~6 頁に記載の 式(I), (II), (III)で表わされる化合物(特に29頁のI-(1)); 漂白促進剤放出化合物: EP 310,125A2の5 頁の 式(I), (I')で表わされる化合物(特に61頁の(60), (6 1)) 及び特開平6-59411 の請求項1の式(I) で表わされ る化合物 (特に(7)(7 頁); リガンド放出化合物:US 4.555.478のクレーム1に記載のLIG-X で表わされる化 合物(特にカラム12の21~41行目の化合物);ロイコ色 素放出化合物: US 4,749,641のカラム3~8の化合物1 ~6;蛍光色素放出化合物: US4,774,181のクレーム1のC OUP-DYEで表わされる化合物(特にカラム7~10の化合 物1~11) ;現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物:US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされ る化合物 (特にカラム25の(I-22)) 及びEP 450,637A2の 75頁36~38行目のExZK-2; 離脱して初めて色素となる基 を放出する化合物: US 4,857,447のクレーム1の式(I) で表わされる化合物 (特にカラム25~36のY-1 ~Y-19)

【0173】カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒: 特開昭62-215272 のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140~144頁): 油溶性有機化合物の含浸用ラテックス: US4,199,

363に記載のラテックス; ステイン防止剤: EP 298321A の4頁30~33行の式(I) ~(III),特にI-47,72,III-1,27 (24 ~48頁); 褪色防止剤: EP 298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69 ~11 8 頁), US5,122,444のカラム25~38のII-1~III-23,特にIII-10, EP 471347Aの8 ~12頁のI-1 ~IIII-4,特にII -2, US 5,139,931のカラム32~40のA-1 ~48,特にA-3 9.42:

発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素 材: EP 411324Aの5 ~24頁のI-1 ~II-15,特にI-46; ホ ルマリンスカベンジャー: EP 477932Aの24~29頁のSCV-1 ~28, 特にSCV-8; 硬膜剤: 特開平1-214845の17頁の H-1, 4, 6, 8, 14, US4, 618, 573のカラム13~23の式(VII) ~(XII) で表わされる化合物(H-1~54),特開平2-214852 の8頁右下の式(6) で表わされる化合物(H-1~76),特に H-14, US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物;現像 抑制剤プレカーサー: 特開昭62-168139 のP-24, 37, 39(6 ~7 頁); US 5,019,492 のクレーム1 に記載の化合物, 特にカラム7の28,29; 防腐剤、防黴剤: US 4,923,790 のカラム3 ~15のI-1 ~III-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III -25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4,923,793のカラム6 ~16のI-1 ~(14), 特にI-1,60,(2),(13), US 4,952,48 3 のカラム25~32の化合物 1~65, 特に36: 化学増感 剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-4032 4 の化合物50; 染料: 特開平3-156450の15~18頁のa-1 ~b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27 ~29頁のV-1 ~23, 特にV-1, EP 445627A の33~55頁のF-I-1 ~F-II -43、特にF-I-11、F-II-8、EP 457153A の17~28頁のIII-1 ~36, 特にIII-1,3, WO 88/04794の8~26のDye-1 ~ 124 の微結晶分散体, EP 319999Aの6~11頁の化合物1 ~22. 特に化合物1, EP 519306A の式(1) ないし(3) で 表わされる化合物D-1 ~87(3~28頁), US 4,268,622の式 (I) で表わされる化合物 1~22 (カラム 3~10), US 4, 923,788 の式(I) で表わされる化合物(1) ~(31) (カラ ム2~9); UV吸収剤: 特開昭46-3335 の式(1) で表わさ れる化合物(18b) ~(18r), 101 ~427(6~9頁), EP 520 938Aの式(I) で表わされる化合物(3) ~(66)(10 ~44 頁) 及び式(III) で表わされる化合物HBT-1 ~10(14 頁), EP 521823A の式(1) で表わされる化合物(1) ~(3 1) (カラム2~9)。

【0174】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフイルムユニット用に好適である。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。本発明の感光材料は、乳剤層を有

する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μω以下 であることが好ましく、23μm 以下がより好ましく、18 μm 以下が更に好ましく、16μm 以下が特に好ましい。 また膜膨潤速度T<sub>1/2</sub> は30秒以下が好ましく、20秒以下 がより好ましい。 T<sub>1/2</sub> は、発色現像液で30℃、3 分15 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚 としたとき、膜厚そのが1/2 に到達するまでの時間と定 義する。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で 測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$  は、エー・グリーン(A. Green) らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・ エンジニアリング (Photogr. Sci. Eng.), 19卷、2, 124 ~129 頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用 することにより測定できる。 T<sub>1/2</sub> は、バインダーとし てのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の 経時条件を変えることによって調整することができる。 また、膨潤率は 150~400 %が好ましい。膨潤率とは、 さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式: (最大 膨潤膜厚-膜厚) /膜厚 により計算できる。本発明の 感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の 総和が2 μm~20μm の親水性コロイド層(バック層と 称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前 述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチ ック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗 布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。この バック層の膨潤率は150 ~500 %が好ましい。

【0175】本発明の感光材料は、前述のRD. No. 17 643の28~29頁、同No. 18716の 651左欄~右欄、および 同No. 307105 の880 ~881 頁に記載された通常の方法 によって現像処理することができる。次に、本発明に使 用されるカラーネガフイルム用の処理液について説明す る。本発明に使用される発色現像液には、特開平4-1217 39の第9頁右上欄1行~第11頁左下欄4行に記載の化合 物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合 の発色現像主薬としては、2-メチル-4- (N-エチ ルーNー (2-ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン、 2-メチル-4- [N-エチル-N-(3-ヒドロキシ プロピル) アミノ] アニリン、2-メチル-4- [N-エチルーNー (4ーヒドロキシブチル) アミノ] アニリ ンが好ましい。これらの発色現像主薬は発色現像液 1 リッ トルあたり0.01~0.08モルの範囲で使用することが好まし く、特には 0.015~0.06モル、更には0.02~0.05モルの 範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充 液には、この濃度の 1.1~3倍の発色現像主薬を含有さ せておくことが好ましく、特に 1.3~ 2.5倍を含有させ ておくことが好ましい。

【0176】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的には

N, N-ジ (スルホエチル) ヒドロキルアミン、モノメ チルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミ ン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキ ルアミン、N, N-ジ (カルボキシエチル) ヒドロキル アミンが好ましい。上記の中でも、特にN, N-ジ(ス ルホエチル) ヒドロキルアミンが好ましい。これらはヒ ドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒド ロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用す ることが好ましい。保恒剤は1リットルあたり0.02~ 0.2モ ルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03~0.15モ ル、更には0.04~ 0.1モルの範囲で使用することが好ま しい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同 様に、母液(処理タンク液)の 1.1~3倍の濃度で保恒 剤を含有させておくことが好ましい。発色現像液には、 発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩 が使用される。 亜硫酸塩は 1 リットルあたり0.01~0.05モル の範囲で使用するのが好ましく、特には0.02~0.04モル の範囲が好ましい。補充液においては、これらの 1.1~ 3倍の濃度で使用することが好ましい。また、発色現像 液のpHは 9.8~ 11.0 の範囲が好ましいが、特には10.0 ~10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値 から 0.1~ 1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好 ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸 塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公 知の緩衝剤が使用される。

【0177】発色現像液の補充量は、感光材料1m²あたり80~1300ミリリットルが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80~60ミリリットルが好ましい。発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1リットルあたり0.01~0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良化させる目的からは、1リットルあたり0.015~0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

C = A - W / V

C:発色現像補充液中の臭化物イオン濃度(モル/リット ル)

A:目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度(モル/リットル)

W: 1 m<sup>2</sup>の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量(モル)

V: 1 m<sup>2</sup>の感光材料に対する発色現像補充液の補充量 (リットル)

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度 に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2 ーヒドロキシメチルー3ーピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3,6ージチアー1,8ーオクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0178】本発明における漂白能を有する処理液に は、特開平4-125558の第4頁左下欄16行~第7頁左下欄 6行に記載された化合物や処理条件を適用することがで きる。漂白剤は酸化還元電位が 150mV以上のものが好ま しいが、その具体例としては特開平5-72694 、同5-1733 12に記載のものが好ましく、特に1,3-ジアミノプロ パン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合 物の第二鉄錯塩が好ましい。また、漂白剤の生分解性を 向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP588, 289、同 591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二 鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これら の漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1リットルあたり0.05 ~ 0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する 目的から、 0.1モル~0.15モルで設計することが好まし い。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1 リットル あたり 0.2モル~1モルの臭化物を含有させることが好 ましく、特に 0.3~ 0.8モルを含有させることが好まし い。漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式 で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、 母液中の濃度を一定に維持することができる。

 $C_R = C_T \times (V_1 + V_2) / V_1 + C_P$ 

C<sub>R</sub>:補充液中の成分の濃度

C<sub>T</sub>: 母液(処理タンク液)中の成分の濃度

Cp:処理中に消費された成分の濃度

 $V_1:1m^2$ の感光材料に対する漂白能を有する補充液の 補充量(ミリリットル)

 $V_2:1m^2$ の感光材料による前浴からの持ち込み量(ミリリットル)

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、RDN o. 17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。漂白液には、感光材料 1 m²あたり50~1000ミリリットルの漂白補充液を補充することが好ましく、特には80~500ミリリットル、さらには 100~300ミリリットルの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0179】定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行~第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式(I)と(II)で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またpートルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、

保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着 能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンと してアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染 低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにす る方が好ましい。漂白、漂白定着、定着工程において は、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうこと が特に好ましい。漂白定着また定着工程における補充液 の補充量は、威光材料 1 m<sup>2</sup>あたり 100~1000ミリリットルであ り、好ましくは 150~ 700ミリリットル、特に好ましくは 200 ~ 600ミリリットルである。漂白定着や定着工程には、各種の 銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回 収することが好ましい。インラインで設置することによ り、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を 減少させることができる。また、オフラインで銀回収し て残液を補充液として再利用することも好ましい。漂白 定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成すること ができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式に することが好ましい。現像機の大きさとのバランスか ら、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、 前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、 0.5:1~1:0.5 の範囲にすることが好ましく、特に は 0.8:1~1:0.8 の範囲が好ましい。漂白定着液や 定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になって いない遊離のキレート剤を存在させることが好ましい が、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載 した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。 【0180】水洗および安定化工程に関しては、上記の 特開平4-125558、第12頁右下欄6行~第13頁右下欄第16 行に記載の内容を好ましく適用することができる。特 に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,60 9、同 519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開 平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用す ることや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアル デヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液に することが、作業環境の保全の観点から好ましい。ま た、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を 軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好まし く使用できる。水洗および安定液の補充量は、感光材料  $1 \text{ m}^2$ あたり80~1000ミリリットルが好ましく、特には 100~ 5 00ミリリットル、さらには 150~ 300ミリリットルが、水洗または安 定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から 好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理に おいては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベ ンダゾール、1,2ーベンゾイソチアゾリンー3オン、 5-クロロー2-メチルイソチアゾリン-3-オンのよ うな公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、 イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いる ことが好ましい。脱イオン水と防菌剤や抗生物質は、併 用することがより効果的である。また、水洗または安定

液タンク内の液は、特開平3-46652 、同3-53246 、同-3

55542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。【0181】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992 に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0182】本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフイルムプロセサーが好ましい。本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0183】本発明に使用される処理剤の供給形態は、 使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは 顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形 態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-1 7453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655 、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆 粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、 特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-5 00485 にはペースト状の処理剤が開示されており、いず れも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、 予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用すること が好ましい。これらの処理剤を収納する容器には、ポリ エチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエ チレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは 複合材料として使用される。これらは要求される酸素透 過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの 酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好 ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリ エチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材 料は 500~1500 µ mの厚さで、容器に使用され、酸素透 過性を20ミリリットル/m²・24hrs ・atm 以下にすることが好 ましい。

【0184】次に本発明に使用されるカラー反転フイルム用の処理液について説明する。カラー反転フイルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行~第10頁5行、及び第15頁8行~第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。カラー反転フイルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナ

トリウム、Nーメチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかNーメチロールアゾール類が好ましく、Nーメチロールアゾール類としては、特にNーメチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフイルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フイルムの処理にも好ましく適用できる。上記の内容を含む好ましいカラー反転フイルムの処理剤として、イーストマンコダック社のEー6処理剤及び富士写真フイルム(株)のCR-56処理剤をあげることができる。

【0185】次に本発明に用いられるポリエステル支持 体について記すが、上記以外の感材、処理、カートリッ ジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公 技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されてい る。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香 族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカ ルボン酸として2, 6-、1, 5-、1, 4-、及び 2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソ フタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコ ール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタ ノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられ る。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタ レート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサ ンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げ ることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレン ジカルボン酸を50モル%~ 100モル%含むポリエステル である。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2,6 ーナフタレートである。平均分子量の範囲は約 5,000な いし 200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃ 以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0186】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつき にくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好 ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理は この温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しな がら熱処理してもよい。この熱処理時間は、 0.1時間以 上1500時間以下、さらに好ましくは 0.5時間以上 200時 間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施して もよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。 表面に凹凸を付与し(例えばSnO2や Sb2O5等の導電性無 機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。又端 部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻 芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望 ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、 バック層塗布後(帯電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布 後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防 止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤 を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、 三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset 等ポリエ ステル用として市販されている染料または顔料を練り込

むことにより目的を達成することが可能である。

【0187】次に、本発明では支持体と感材構成層を接 着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処 理、機械的処理、コロナ放電処理、火焔処理、紫外線処 理、髙周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、 レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面 活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいの は、紫外線照射処理、火焔処理、コロナ処理、グロー処 理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく 2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化 ビニル、塩化ビニリデン、プタジエン、メタクリル酸、 アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から 選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとし て、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼ ラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支 持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンと p - クロル フェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としては クロム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルム アルデヒド、グルタールアルデヒドなど)、イソシアネ ート類、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロー6-ヒドロキシーSートリアジンなど)、エピクロルヒドリ ン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることが できる。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、無機物微粒子又はポリメチルメタ クリレート共重合体微粒子 (0.01~10 μ m) をマット剤 として含有させてもよい。

【0188】また本発明においては、帯電防止剤が好ま しく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボ ン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カ チオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げるこ とができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、 2 n0,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SiO_2$ , MgO, BaO, MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率 が $10^7 \Omega \cdot \text{cm以下}$ 、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm以下}$ であ る粒子サイズ 0.001~ 1.0μ m結晶性の金属酸化物ある いはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, C など)の微 粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合 酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、5~  $500 \text{mg/m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10\sim350 \text{mg/m}^2$ であ る。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバイン ダーの量の比は1/300 ~ 100/1が好ましく、より好まし くは 1/100~ 100/5である。

【0189】本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径 5mmのステンレス球に対し、 60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてももほぼ同レベルの値となる。本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級

アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0190】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ま しい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでも よいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。 マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好 ましくは両者を併用することである。例えばポリメチル メタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタク リル酸= 9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子など が好ましい。粒径としては 0.8~10μmが好ましく、そ の粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1. 1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ま しい。又 マット性を高めるために 0.8μm以下の徴粒 子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメ タクリレート(0.2μm)、ポリ(メチルメタクリレート /メタクリル酸= 9/1 (モル比) 、 0.3μm))、ポリス チレン粒子 (0.25 μm) 、コロイダルシリカ (0.03 μm) が挙げられる。

【0191】次に本発明で用いられるフィルムパトロー ネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材 料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラ スチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロ ピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明 のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカ ーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオ ン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等 を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止され たパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載され ている。特に25℃、25%RHでの抵抗が10<sup>12</sup>Q以下が好ま しい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与す るためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラ スチックを使って製作される。パトローネのサイズは現 在 135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、 現在の 135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下 とすることも有効である。パトローネのケースの容積 は、30cm<sup>3</sup>以下好ましくは 25cm<sup>3</sup>以下とすることが好ま しい。パトローネおよびパトローネケースに使用される プラスチックの重量は5g~15g が好ましい。

【0192】更に本発明で用いられる、スプールを回転してフイルムを送り出すパトローネでもよい。またフイルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフイルム送り出し方向に回転させることによってフイルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フイルムは現像前

のいわゆる生フイルムでもよいし、現像処理された写真 フイルムでもよい。又、生フイルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、 異なるパトローネでもよい。

#### [0193]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

### 1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。ポリエチレンー2、6ーナフタレートポリマー 100 重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326(チバ・ガイギーCibaーGeigy社製) 2 重量部とを乾燥した後、300℃にて溶融後、T型ダイから押し出し、 140℃で 3.3倍の縦延伸を行ない、続いて 130℃で 3.3倍の横延伸を行い、さらに 250℃で6 秒間熱固定して厚さ90  $\mu$  mの PEN フイルムを得た。なおこの PENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料(公開技報:公技番号 94-6023号記載のI-1, I-4, I-6, I-24, I-26, I-27, II-5)を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻付けて、 110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

### 【0194】2)下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン  $0.1 \text{g/m}^2$ 、ソジウム $\alpha$ ースルホジー2ーエチルへキシルサクシネート $0.01 \text{g/m}^2$ 、サリチル酸 $0.04 \text{g/m}^2$ 、pークロロフェノール  $0.2 \text{g/m}^2$ 、( $\text{CH}_2 \text{-CHSO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NHCO})_2$  CH $_2$   $0.012 \text{g/m}^2$  、ポリアミドーエピクロルヒドリン重縮合物 $0.02 \text{g/m}^2$ の下塗液を塗布して( $10 \text{cc/m}^2$ 、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115 C、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115 Cとなっている)。

### 3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗散した。

### 【0195】3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径  $0.005 \mu$  mの酸化スズー酸化アンチモン複合物 の比抵抗は  $5 \Omega$ ・cmの微粒子粉末の分散物(2次凝集粒子径 約 $0.08 \mu$  m)を  $0.2 g/m^2$ 、ゼラチン $0.05 g/m^2$ 、(C  $H_2$  =CHSO $_2$ CH $_2$ NHCO) $_2$ CH $_2$   $0.02 g/m^2$  、ポリ(重合度1 の)オキシエチレンー p ーノニルフェノール  $0.005 g/m^2$ 

ExC:シアンカプラー

E x M: マゼンタカプラー

ExY:イエローカプラー

ExS:增感色素

各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。ただし、増感色素については同一層のハロゲン化銀1モル

及びレゾルシンと塗布した。

### 3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ (重合度15) オキシエチレンープロピルオキシ トリメトキシシラン(15 重量%) で被覆処理されたコバ ルトーγー酸化鉄 (比表面積43m²/g、長軸0.14μm、単 軸0.03 μ m、飽和磁化 89emu/g、Fe<sup>+2</sup>/Fe <sup>+3</sup>=6/94 、表 面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理され ている)  $0.06g/m^2$ をジアセチルセルロース $1.2g/m^2$ (酸化 鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施し た)、硬化剤としてC2H5C(CH2OCONH-C6H3(CH3)NCO)3 0.3g/m<sup>2</sup>を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケト ン、シクロヘキサノン、ジプチルフタレートを用いてバ ーコーターで塗布し、膜厚 1.2μ mの磁気記録層を得 た。滑り剤としてC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH(OH)C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>COOC<sub>40</sub>H<sub>81</sub> 50g/  $m^2$ 、マット剤としてシリカ粒子 $(1.0\mu m)$ と3ーポリ(重 合度15)オキシエチレンープロピルオキシトリメトキシ シラン(15重量%)で処理被覆された研磨剤の酸化アル  $\leq (0.20 \, \mu \, \text{m} \, \text{th} \, \text{LV} \, 1.0 \, \mu \, \text{m}) \, \text{e} \, \text{ch} \, \text{ch} \, \text{50 mg/m}^2 \, \, \text{th} \, \text{LV}$ 10mg/m²となるように添加した。乾燥は 115℃、6分実 施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115 ℃)。 X - ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層 のDB の色濃度増加分は約 0.1、また磁気記録層の飽和 磁化モーメントは4.2emu/g、保磁力 7.3×10<sup>4</sup>A/m、角形 比は65%であった。

### 【0196】3-3)滑り層の調製

### 【0197】4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成 の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。 これを試料101とする。

【0198】 (感光層組成) 各層に使用する素材の主な ものは下記のように分類されている;

UV:紫外線吸収剤 HBS:高沸点有機溶剤 H:ゼラチン硬化剤

に対する塗布量をモル単位で示す。

【0199】第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.09

ゼラチン	1. 60	C p d - 2	0.050
E x M - 1	0. 12	HBS-1	0. 22
E x F - 1	$2.0 \times 10^{-3}$	HBS-2	0. 050
固体分散染料ExF-		ゼラチン	1. 10
固体分散染料ExF-		【0204】第6層(中間層)	1.10
クエン酸ナトリウム	0.05	Cpd-4 (本発明の化合物(16))	0. 150
HBS-1	0. 15	固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-2	0. 02	HBS-1	0. 30
【0200】第2層(		ポリエチルアクリレートラテックス	0. 15
沃臭化銀乳剤M	銀 0.065	ゼラチン	1. 70
E x C - 2	0.04	【0205】第7層(低感度緑感乳	
ポリエチルアクリレー		沃臭化銀乳剤E	
ゼラチン	1. 04	沃臭化銀乳剤F	0. 10
【0201】第3層(		沃臭化銀乳剤G	0. 10
沃臭化銀乳剤A	銀 0.25	E x S - 4	3.0×10 <sup>-5</sup>
沃臭化銀乳剤B	銀 0.25	E x S - 5	2.1×10 <sup>-4</sup>
E x S - 1	6. 9×10 <sup>-5</sup>	E x S - 6	8.0×10 <sup>-4</sup>
E x S - 2	$1.8 \times 10^{-5}$	E x M-2	0.33
E x S - 3	$3.1 \times 10^{-4}$	E x M-3	0.086
E x C - 1	0. 17	E x Y - 1	0.015
E x C - 3	0.030	HBS-1	0.30
E x C - 4	0. 10	HBS-3	0.010
E x C - 5	0. 020	ゼラチン	0.73
E x C - 6	0. 010	【0206】第8層(中感度緑感乳	剤層)
C p d - 2	0. 025	沃臭化銀乳剤H	0.80
HBS-1	0. 10	E x S - 4	$3.2 \times 10^{-5}$
ゼラチン	0. 87	E x S - 5	$2.2 \times 10^{-4}$
【0202】第4層(	(中感度赤感乳剤層)	E x S - 6	8.4×10 <sup>-4</sup>
沃臭化銀乳剤C	銀 0.70	E x C - 8	0.010
$E \times S - 1$	$3.5 \times 10^{-4}$	E x M – 2	0.10
$E \times S - 2$	$1.6 \times 10^{-5}$	E x M – 3	0.025
$E \times S - 3$	5. $1 \times 10^{-4}$	E x Y - 1	0.018
E x C - 1	0. 13	E x Y - 2	0.010
$E \times C - 2$	0. 060	E x Y - 3	0.040
$E \times C - 3$	0. 0070	HBS-1	0.13
E x C - 4	0. 090	HBS-3	$4.0 \times 10^{-3}$
E x C - 5	0. 015	ゼラチン	0.80
E x C - 6	0. 0070	【0207】第9層(高感度緑感乳	
C p d - 2	0. 023	沃臭化銀乳剤I	
HBS-1	0. 10	E x S - 4	3. 7×10 <sup>-5</sup>
ゼラチン	0. 75	E x S - 5	8. 1×10 <sup>-5</sup>
【0203】第5層	(高感度赤感乳剤層)	E x S - 6	3. 2×10 <sup>-4</sup>
沃臭化銀乳剤D	銀 1.40	E x C - 1	0.010
$E \times S - 1$	$2.4 \times 10^{-4}$	E x M-1	0.020
$E \times S - 2$	$1.0 \times 10^{-4}$	$E \times M - 4$	0.025
$E \times S - 3$	$3.4 \times 10^{-4}$	E x M - 5	0.040
E x C - 1	0. 10	C p d - 3 (本発明の化合物(2))	0.040
E x C - 3	0. 045	HBS-1	0. 25
E x C - 6	0. 020	ポリエチルアクリレートラテックス	0. 15
E x C - 7	0. 010	ゼラチン	1. 10

【0208】第10層(イエローフ	ィルター層)	HBS-1	0. 070
黄色コロイド銀	銀 0.015	ゼラチン	0. 70
Cpd-1 (本発明の化合物(20))	0. 16	【0211】第13層(第1保護層)	
固体分散染料ExF-5	0. 060	UV-1	0. 19
固体分散染料ExF-6	0. 060	U V - 2	0. 075
油溶性染料ExF-7	0. 010	U V — 3	0. 065
HBS-1	0. 48	F-18	0. 022
ゼラチン	0. 50	F-19	0. 012
【0209】第11層(低感度青感	乳剤層)	F - 20	0.002
沃臭化銀乳剤」	銀 0.09	F-21	0.002
沃臭化銀乳剤K	銀 0.09	HBS-1	$5.0 \times 10^{-2}$
$E \times S - 7$	$8.6 \times 10^{-4}$	HBS-4	$5.0 \times 10^{-2}$
E x C - 8	$7.0 \times 10^{-3}$	ゼラチン	1.8
E x Y - 1	0. 050	【0212】第14層(第2保護層)	
E x Y - 2	0. 022	沃臭化銀乳剤M	0. 10
E x Y - 3	0. 50	H-1	0. 40
E x Y - 4	0. 020	B-1 (直径 1.7 μm)	$5.0 \times 10^{-2}$
C p d - 2	0. 10	B-2 (直径 1.7 μm)	0. 15
Cpd-3 (本発明の化合物(2))	$4.0 \times 10^{-3}$	B - 3	0. 13
HBS-1	0. 28	S – 1	0. 20
ゼラチン	1. 20	ゼラチン	0. 70
【0210】第12層(高感度青感	乳剤層)	【0213】更に、各層に適宜、保存	性、処理性、圧力
沃臭化銀乳剤L	銀 1.00	耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び	が塗布性をよくする
E x S - 7	$4.0 \times 10^{-4}$	ために $W-1$ ないし $W-3$ 、 $B-4$	ないしBー6、F
E x Y - 2	0. 10	-1ないしF-9、F-12ないしF	`-21及び、鉄
E x Y - 3	0. 10	塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム	塩、イリジウム
E x Y - 4	0. 010	塩、ロジウム塩が含有されている。	
C p d - 2	0. 10	[0214]	
C p d - 3 (本発明の化合物(2))	$1.0 \times 10^{-3}$	【表1】	

### 表 1

				34 1			
		平均Agl 含量(%)	粒子間Agl含量に 係る変動係数(%)	平均粒径 球相当径(µm)	粒径に係る 変動係数(%)	投影面径 円相当径(μm)	直径/ 厚み比
乳剤	Α	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
	В	3.5	15	0.57	20	0.78	4.0
	С	8.9	25	0.66	25	0.87	5.8
	D	8.9	18	0.84	26	1.03	3.7
	$\mathbf{E}$	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
ļ	F	3.5	15	0.57	20	0.78	4.0
	G	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
	Н	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
	Ι	8.9	18	0.84	26	1.03	3.7
	J	1.7	10	0.46	15	0.50	4.2
	K	8.8	18	0.64	23	0.85	5.2
1	L	8.8	17	0.90	20	1.20	7.0
	M	1.0		0.07	15		1.0

【0215】表1において、

(1) 乳剤G~Lは特開平2-191938の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルフォン酸を用いて粒子調製時に

還元増感されている。

(2) 乳剤A~Lは特開平3-237450の実施例に従い、各 感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウム の存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されてい る。

- (3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。
- (4) 平板状粒子には特開平3-237450に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

#### 【0216】有機固体分散染料の分散物の調製

下記ExF-3を以下の方法で分散した。即ち、メタノールを30%含む染料のウェットケーキ1430gに水及びBASF社製Pluronic F88 (エチレンオキシドープロピレンオキシド ブロック共重合体)200gを加えて攪拌し、染料濃度6%のスラリーとした。次に、アイメックス (株) 製ウルトラビスコミル (UVM-2) に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充

填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.51/minで8時間粉砕した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.60μmであり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差×100/平均粒径)は18%であった。

【0217】同様にして、ExF-4、ExF-5、ExF-6の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ $0.45\mu$ m、 $0.54\mu$ m、 $0.52\mu$ mであった。ExF-2は特開平3-182743号の実施例に記載の $\mu$ Hシフトによる微小析出分散方法により分散した。染料微粒子の平均粒径は $0.05\mu$ mであった

【0218】 【化91】

$$E \times C - 1$$

OH 
$$CONH(CH_2)_3OC_{12}H_{25}(n)$$
(i)  $C_4H_9OCNH$ 

## $E \times C = 2$

### $E \times C = 3$

### $\mathbf{E} \mathbf{\dot{x}} \mathbf{C} - \mathbf{4}$

OH 
$$CONH(CH_2)_3O - C_5H_{11}(t)$$

$$(i)C_4H_9OCNH$$

$$[\{E 9 2 \}]$$

[0219]

 $E \times C - 5$ 

 $E \times C - 6$ 

 $E \times C - 7$ 

[0220]

 $E \times C - 8$ 

ExM-1

【化94】

[0221]

 $E \times M - 3$ 

$$C_2H_5$$
 $C_1_5H_2_1$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N+COC_4H_9(t)$ 
 $C_1$ 
 $C_1$ 

[0222]

$$E \times M - 4$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{N} \\ \text{NH} \\ \text{CH}_{2} \text{NHSO}_{2} \\ \text{C}_{5} \text{H}_{1 \, 1} (t) \\ \text{C}_{6} \text{H}_{1 \, 3} \\ \end{array}$$

## ExM-5

$$\begin{array}{c|c} O(CH_2)_2O & N & N \\ \hline \\ NH & O \\ \hline \\ CH_2NHSO_2 & C_6H_{11}(t) \\ \hline \\ CH_3 & NHCOCHO \\ \hline \\ C_2H_5 & C_5H_{11}(t) \\ \hline \end{array}$$

## E x Y - 1

[0223]

ExY-2

$$CH_{3}O \longrightarrow COCHCONH$$

$$CH_{3}O \longrightarrow COCHCONH$$

$$CI$$

$$C = O$$

$$HC - N$$

$$C_{2}H_{5}O$$

$$CH_{2} \longrightarrow COCC_{12}H_{25}(n)$$

ExY-3

ExY-4

[0224]

ExY-5

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & NHCO(CH_2)_3O & -C_5H_{11}(t) \\ H_3C-C-COCHCONH & CI & C_5H_{11}(t) \\ CH_3 & CI & CH_3 & CH$$

ExF-1

$$\begin{array}{c|c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{C}_2 \\ \text{C}_2 \\ \text{H}_5 & \text{C}_2 \\ \text{H}_5 \\ \text{C}_2 \\ \text{H}_5 \\ \text{C}_3 \\ \text{C}_2 \\ \text{C}_3 \\ \text{C}_4 \\ \text{C}_5 \\ \text{C}_5 \\ \text{C}_5 \\ \text{C}_5 \\ \text{C}_7 \\ \text{C}$$

ExF-2

ExF-3

[0225]

【化98】

$$E \times F - 4$$

# $E \times F - 5$

## $E \times F - 6$

## $E \times F - 7$

【0226】 【化99】

[0227] 【化100】

Cpd-2

Cpd-3 (本発明の化合物(2))

Cpd-4 (本発明の化合物(16))

UV-1

$$(C_2H_5)_2NCH = CH - CH = C$$
 $SO_2 - C_8H_{17}$ 

UV-2

UV-3

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジーn-ブチルフタレート

$$HBS-3 \qquad (t)C_5H_{11}- \bigcirc COONH - \bigcirc COOHCONH - \bigcirc COOHCONH - \bigcirc COOHCONH - \bigcirc COOHCONH - \bigcirc COOOHCONH - OOOHCONH - OOOOHCONH - OOOHCONH -$$

HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート 【化101】

[0228]

 $E \times S - 1$ 

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C = CH - C = CH \\ C = CH_2)_3SO_3Na \\ CH_2)_4SO_3 \\ \end{array}$$

 $E \times S - 2$ 

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_7 \\ C_8 \\$$

 $E \times S - 3$ 

C1 
$$C_{2}H_{6}$$
 $C_{2}H_{6}$ 
 $C_{2}H_{6}$ 
 $C_{2}H_{6}$ 
 $C_{3}H_{6}$ 
 $C_{2}H_{6}$ 
 $C_{2}H_{6}$ 
 $C_{3}H_{6}$ 
 $C_{2}H_{6}$ 
 $C_{3}H_{6}$ 
 $C_{2}H_{6}$ 
 $C_{3}H_{6}$ 
 $C_{3}H_{6}$ 
 $C_{4}H_{6}$ 
 $C_{5}H_{6}$ 
 $C_{6}H_{6}$ 
 $C_{7}H_{6}$ 
 $C_{7}H_{6}$ 
 $C_{7}H_{6}$ 
 $C_{8}H_{6}$ 
 $C_{8}H_{6}$ 

 $E \times S - 4$ 

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5 & CH_2\\ \hline O & -CH = C - CH \\ \hline & (CH_2)_2SO_3 \\ \hline & (CH_2)_4SO_3K \\ \hline & (4 \pm 1 \ 0 \ 2 \ ) \end{array}$$

[0229]

$$E \times S - 5$$

$$C_2H_3$$

$$C_2H_3$$

$$CH_2CH_2CH(CH_3)SO_3Na$$

## $E \times S - 6$

Br 
$$C_2H_5$$
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

## $E \times S - 7$

C1 
$$CH_2$$
)  $_2CHCH_3$   $_3CHCH_4$   $_3CHCH_5$   $_3CH_5$ )  $_3CH_5$ 

### S-1

[0230]

H-1

$$CH_2 = CH - SO_2 - CH_2 - CONH - CH_2$$
  
 $CH_2 = CH - SO_2 - CH_2 - CONH - CH_2$ 

B-1

B-2

B-3

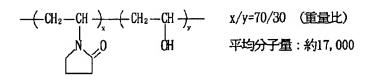
$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

B-4

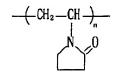
[0231]

-84-

$$B-5$$



### B-6



平均分子量:約10,000

### W-1

$$\begin{array}{c} \text{C}_{8}\,\text{F}_{1\,7}\,\text{SO}_{2}\,\text{NHCH}_{2}\,\text{CH}_{2}\,\text{CH}_{2}\,\text{OCH}_{2}\,\text{CH}_{2}\,\text{N(CH}_{3})_{3} \\ \\ \text{CH}_{3} \longrightarrow \\ \end{array}$$

### W-2

$$C_8H_{17}$$
 —  $CH_2CH_2$  —  $SO_3Na$   $n=2 \sim 4$ 

### W-3

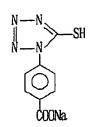
[0232]

NaO<sub>3</sub>S C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n) [4E 1 0 5]

$$F-1$$

HS S SCH<sub>3</sub>

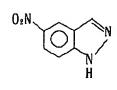
## F-2



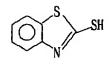
## F-3

N-N-SH

# F-4



$$F-6$$

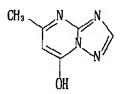


$$F-7$$

[0233]

$$F-9$$

F-12



F-13

F - 14

SO<sub>2</sub>SNa

F-15

F - 16



OCH2 CH2 OH

F - 17

но-(С)-соосина

[0234]

【化107】

### F-19

### F - 20

$$\begin{array}{c|c} H_5C_2OOC-C-C=CH-CH=CH-CH=CH-C-C-COOC_2H_5\\ \hline N & C & HO & N\\ \hline & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\$$

### F-21

【0235】次に、試料102は、第6層(中間層) および第9層(高感度緑感乳剤層)に下記比較化合物

- (1) を、第6層には37.5 mg/ $m^2$ 、第9層には10.0 mg/ $m^2$ の塗布量になるよう添加して作製した。試料103以降は、試料102に使用した比較化合物
- (1) を比較化合物 (2) に等モル量置き換えて作製した。試料104は、試料102に使用した比較化合物
- (1) を下記表2に示すように本発明の一般式(A-
- I) ~ (A-III)で表される化合物に等モル量置き換え

試料113までを作製し、試料114以降は、さらに、第6層の本発明の化合物(20)および第9層の本発明の化合物(2)を他の本発明の一般式[S-I]または[S-II]で示される化合物にそれぞれ等モル量置き換えて試料128までを作製した。試料102および103に使用した比較化合物(1)、比較化合物(2)を下記に示す。

[0236]

【化108】

比較化合物(1) (特開昭59-97134号公報に記載の化合物例(d))

比較化合物(2) (特開昭59-162546号公報に記載の化合物例(1))

【0237】以上のように作製した感光材料を24m幅、160cmに裁断し、さらに感光材料の長さ方向の片側幅方向から0.7cmの所に2cm四方のパーフォレーションを5.8cm間隔で2つ設ける。この2つのセットを32cm間隔で設けたものを作成し、US 5,296,887のFIG.  $1\sim$ FIG. 7に説明されているプラスチック型のフィルムカートリッジに収納した。この試料に磁気記録層の塗布面側からヘッドギャップ $5\mu$ m、9ーン数2,000の入出力可能なヘッドを用いて、感光材料の上記パーフォレーションの間に1,000/sの送り速度でFM信号を記録した。

【0238】これらの感光材料は、35℃、相対湿度6 0%に3日間保存した後、カートリッジからフィルム試料を取り出し、以下の性能について調べた。

#### (1) 混色防止能

フィルム試料を必要な長さに裁断し、センシトメトリー用ウェッジの前面に赤色(R)フィルターを付して露光を与え、下記に示すカラー現像処理を施し、得られた現像済み試料のG濃度およびB濃度について測定し、その特性曲線から 2. 5のR濃度を与える露光量の点におけるG濃度をそれぞれの試料について読みとった。これを $R_G$ とする。この $R_G$ について試料 101の $R_G$ の値を基準にとって各試料の $R_G$ 値との差( $\Delta R_G$ )を求めた。この $R_G$ の値はシアン色像中のマゼンタ濃度であって、マゼンタ濃度が低い程、シアン色像の色純度が高く、色再

(処理工程)

現上好ましいことを示す。また、 $\Delta R_c$ が大きい程比較 試料101に比ペマゼンタ濃度が小さいことを表わし、 混色が防止され、シアン色像の色純度が高く、色再現性 に優れていることを示す。

#### 【0239】(2)色汚染防止能

未露光の試料をそのまま下記のカラー現像処理を行い、試料のG 濃度を測定した後、これらの試料を $40^{\circ}$ 、相対湿度70%に60 日間保存し、再度G 濃度について測定した。これらについて、それぞれのG 濃度の最小濃度値を読みとり、同一試料間のカラー現像処理直後の最小濃度値と $40^{\circ}$ ;相対湿度70%に保存後の最小濃度値との差( $\Delta G_{\min}$ )を求めた。この $\Delta G_{\min}$ 値が小さい程色汚染が少ないことを表わし、カラー現像処理後の保存性に優れ、色再現性に有利であることを示す。上記

### (1) および(2) のカラー現像処理を次に示す。

【0240】処理は富士写真フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて、初めに試料101を35mm巾に裁断しカメラで撮影したものを1日1m²ずつ15日間にわたり下記の処理(ランニング処理)を行なってから実施した。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行なった。このFP-360Bは発明協会公開技報94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。処理工程及び処理液組成を以下に示す。

[0241]

	•				
エ	程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像		3分 5秒	38. 0℃	20ミリリットル	17リットル
漂	白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	5リットル
定	着(1)	50秒	38.0℃	_	5リットル
定	着(2)	50秒	38.0℃	8ミリリットル	5リットル
水	洗	30秒	38.0℃	17ミリリットル	3. 5リットル
安	定(1)	20秒	38.0℃	_	3リットル
安	定(2)	20秒	38.0℃	15ミリリットル	3リットル
乾	燥	1分30秒	60℃		

\*補充量は感光材料35mm巾1.1m当たり(24Ex.1本相当)

安定液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着(2)へ導入した。ま

た、定着液も(2)から(1)へ向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の

定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち 込み量は感光材料35mm巾1.1m当たりそれぞれ 2.5ミリリット ル、2.0ミリットル 2.0ミリットルであった。また、クロスオ ーバ

の処理時間に包含される。上記処理機の開口面積は発色 現像液で 100cm<sup>2</sup> 、漂白液で 120cm<sup>2</sup> 、その他の処理液 は約 100cm<sup>2</sup> であった。

示す。

$\nu$ , 2.0 $i$	トル、 2.0ミリリットルであった。また、クロスオ	は約 100cm² であ	った。
ーバーの時間	はいずれも6秒であり、この時間は前工程	【0242】以下	こ処理液の組成を対
	(発色現像液)	タンク液(g)	補充液(g)
	ジエチレントリアミン五酢酸	2. 0	2. 0
	1ーヒドロキシエチリデンー1,	1-ジホスホン酸	
		2. 0	2. 0
	亜硫酸ナトリウム	3. 9	5. 3
	炭酸カリウム	37. 5	39. 0
	臭化カリウム	1. 4	0. 4
	沃化カリウム	1.3 mg	<del>-</del>
	<b>ジナトリウムーN, Nービス(ス</b>	ルホナートエチル)	
	ヒドロキシルアミン	2. 0	2. 0
	ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4	3. 3
	2 ーメチルー4 ー [Nーエチルー	Νー (βーヒドロキ	シエチル)
	アミノ〕アニリン硫酸塩	4. 5	6. 4
	水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
	pH(水酸化カリウムと硫酸に	て調整)	
		10. 05	10. 18
[0243]			
	(漂白液)	タンク液(g)	
	1,3-ジアミノプロパン四酢酸	第二鉄アンモニウム	一水塩
		118	180
	臭化アンモニウム	80	115
	硝酸アンモニウム	14	21
	コハク酸	40	60
	マレイン酸	33	50
	水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
	p H〔アンモニア水で調製〕	4. 4	4. 0
[0244]			
	(定着液)	タンク液(g)	-
	メタンスルフィン酸アンモニウム		30
	メタンチオスルホン酸アンモニウ		12
	チオ硫酸アンモニウム水溶液( 7	•	
			840 ミリリットル
	イミダゾール	7	20
	エチレンジアミン四酢酸	15	45
	水を加えて	1.0 リットル	
	p H〔アンモニア水、酢酸で調		7. 45
[0245]	(水洗水) 水道水をH型強酸性カチオン交	処理し、続いて二	<b>塩化イソシアヌー</b> /

【0245】(水洗水)水道水をH型強酸性カチオン交 換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120 B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライ トIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウ ム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に

処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg /リットルと硫酸ナトリウム 150mg/リットルを添加し た。この液のpHは 6.5~ 7.5の範囲にあった。

[0246]

(単位g) (安定液) タンク液、補充液共通 p-トルエンスルフィン酸ナトリウム ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.05

1, 2, 4ートリアゾール 1. 3 1, 4ービス (1, 2, 4ートリアゾールー1ーイルメチル) ピペラジン 0.75 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン

0.10

水を加えて

1.0 リットル

pН

8.5

【0247】上記(1)および(2)の結果は、まとめ て表2に示す。

[0248] 【表 2 】

表 2

		第6層(中間層)		第9層(高感度	混色	色污染			
試料		~(A-III) 比合物	現像主薬酸 化体のスカ ベンジャー	(A-I)~(A-III) の化合物	現像主薬酸 化体のスカ ペンジャー	防止能			
101 (比較多	)	-		_		0.00	0.04		
102( #	) 比較(	と合物(1)		比較化合物(1)		0.01	0.04		
103( #	) 比較化	と合物(2)		比較化合物(2)		0.01	0.04		
104 (本発明	) A-	-2	1	A-2		0.05	0.01		
105( "	) A-	-4		A-4		0.05	0.01		
106( "	) A-	-8		A-8		0.05	0.01		
107( "	) A-	-9	(20)	A-9	(2)	0.05	0.01		
108( "	) A-	-13		A-13		0.05	0.01		
109( "	) A-	-14		A-14		0.05	0.01		
110( "	) A-	15		A-15		0.06	0.00		
111( #	) A-	-50		A-50		0.06	0.00		
112( "	) A-	20		A-20		0.04	0.02		
113( "	) A-	19		A-19		0.04	0.02		
114(本発明	)		(3)		(3)	0.06	0.00		
115( "	)		(16)		(7)	0.05	0.00		
116( "	)		(20)	,	(17)	0.06	0.00		
117( "	}		(39)		(24)	0.04	0.01		
118( "	)		(47)		(95)	0.05	0.00		
119( #	) A.	-50	(55)	A-17	(97)	0.06	0.00		
120( "	)		(Q-19)		(Q-19)	0.06	0.00		
121 ( "	)		(Q-36)		(Q-15)	0.05	0.00		
122 ( #	)	l	(Q-26)		(Q-42)	0.06	0.01		
123 ( "	)		(Q-20)		(Q-11)	0.06	0.01		
124 (本発明	) A-	55	(4)	A-16	(Q-12)	0.05	0.00		
125( "	) A-	49	(21)	A-18	(Q-19)	0.06	0.00		
126( "	) A-	18	(Q-1)	A-55	(3)	0.05	0.00		
127( "	) A-	54	(Q-8)	A-15	(7)	0.05	0.00		
128( "	A-18	/A-55	(20)/(Q-19)	A-17/A-19	(2)/(Q-19)	0.06	0.00		
	= 1/1(	モル比)	= 1/1	=1/1(モル比)	=1/1				
			(モル比)		(モル比)				

【0249】上記表2から、本発明の一般式(A-I) ~ (A-III)で表される化合物と一般式 [S-I] もし くは [S-II] で示される化合物を、感色性の異なる第 5層と第7層の間の第6層(中間層)に、そして、第5 層(高感度赤感乳剤層)に併用した本発明の試料104 ~128は、シアン色像中のマゼンタ濃度が低く、明ら かに混色防止能を有し、シアン色像の色純度が高く色再 現性に優れていること、また、未発色部分の色汚染も小 さく同じ様に色再現性に有利であることがわかる。この 色汚染は使用する本発明の一般式 [S-I] および [S -II] で示される化合物が、化学変化や分解などにより 生成した化合物が着色していることやカラー現像処理後 に感材に残留する処理剤、特に、残留する現像主薬によ って色汚染を生じるものと考えられるが、本発明の一般 式 (A-I)  $\sim$  (A-III) で表される化合物を併用することにより、驚くべきことに、この色汚染を防止できることが明らかになった。

### 【0250】実施例2

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、実施例1の第10層(イエローフィルター層)を表3に示すように、比較化合物、本発明の一般式(A-I)~(A-III)で表される化合物および本発明の〔S-I〕、〔S-II〕で示される化合物を添加もしくは変更して試料を作製した。このときの試料202の第10層に使用した比較化合物(1)の塗布量は40.0mg/m²であり、化合物の変更による塗布量は実施例1と同様等

モル量置き換えでそれぞれ作製した。

【0251】作製した試料201~228は、実施例1に準じて性能を評価した。ただし、(1)の混色防止能はGフィルターを付した露光によって得られたマゼンタ色像中のイエロー濃度について、マゼンタ濃度2.5を与える露光量の点のイエロー濃度を求めて、同様の方法によって $\Delta G_B$ として算出した。色汚染防止能は同じく未露光試料の現像処理後のG濃度の変化を調べた。保存経時条件は実施例1に同じである。結果を表3に示す。

[0252]

【表3】

表 3

				我 3			
··		.		第10層(イエローフ		混色	色汚染
試	料		第6 <b>個</b> 第9個	(A-I)~(A-III)の 化合物	現像主薬酸 化体のスカ ペンジャー	防止能 (AGB)	防止能 (AG <sub>min</sub> )
201 (比	較例	)		_		(基準)	0.04
202 (	,,	)	ı	比較化合物(1)	ļ	0.01	0.04
203 (	,,	il		比較化合物(2)		0.01	0.04
204 (本		<u>.</u>	实施例1下	A-2	Ī	0.06	0.01
205(	17	5	2桁の番号	A-4	ĺ	0.06	0.01
206 (		ار	が本夷施例	A-8		0.06	0.01
207 (		1	の下2桁の	A-9	Į.	0.06	0.01
208 (		S	番号に対応	A-11		0.06	0.01
209 (	,,		する。	A-15	(20)	0.07	0.00
210(	"			A-50		0.07	0.00
211 (	,,	)		A-55		0.07	0.00
212 (		)		A-10		0.05	0.02
1 :	,	á		A-28		0.05	0.02
214 (7		∸			(7)	0.07	0.00
215 (	75.7	"			(18)	0.06	0.00
216 (	"	Ś			(19)	0.08	0.00
217 (		á			(34)	0.08	0.00
218 (		í			(71)	0.08	0.00
219 (	,,	ý		A-55	(91)	0.06	0.01
220 (	"	j			(Q-14)	0.07	0.00
221 (		)			(Q-17)	0.07	0.00
222 (		)			(Q-20)	0.07	0.00
223 (		í			(Q-27)	0.07	0.00
224 (				A-17	(16)	0.07	0.00
225 (		,,, ,,	Ì	A-18	(21)	0.08	0.00
226 (		)		A-49	(Q-21)	0.07	0.00
227 (		)		A-50	(Q-29)	0.07	0.00
228 (		)		A-17/A-55 =1/1(モル比)	(20)/(Q-15) =1/1(モル比)	0.08	0.00

【0253】上記表3から、実施例1と同じく本発明の一般式 (A-I) ~ (A-III)で表される化合物と一般式 [S-I] もしくは [S-II] で示される化合物を第10 層 (4 エローフィルター層)に使用することにより、本発明の試料204 ~228 は、マゼンタ色像中のイエロー濃度が低く、混色防止能を示し、マゼンタ色像

の色純度を高くして色再現性を良化することが明らかで ある。また、未発色部分の長期保存時の色汚染もG濃度 で調べた時に濃度増加が殆どなく、良好な色汚染防止能 を示すこともわかる。

[0254]

【発明の効果】本発明によれば、現像主薬酸化体をスカ

体との反応活性を高め、混色防止能が改良され、かつ、

ベンジし得る化合物もしくはその前駆体の現像主薬酸化 色汚染防止能が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光 材料を提供する。

7	フロントページの続き						
(	51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
/	/ C O 7 D 213/76			C 0 7 D	213/76		
	263/38				263/38		
	403/06	207			403/06	207	
		209				209	
	413/06	209			413/06	209	
	417/06	263			417/06	263	
	417/12	249			417/12	249	
	473/04				473/04		
	487/04	133			487/04	1 3 3	
		139				139	
		141				141	